

# ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum

Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. ARSON et AUDOUIN, ingénieurs en chef des travaux chimiques à la Compagnie parisienne du Gaz  
 H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; RERTHELOT, sénateur, membre de l'Institut  
 BOUILLET, ing. direct. de la maison Christophe; M. BOURGEOIS, préparat. du cours de chim. organ. au Muséum  
 BOURGOIN, professeur à l'École de pharmacie; BOUTAN, ingénieur des mines  
 CAMUS, directeur de la Compagnie du Gaz; AD. CARNOT, directeur des études de l'École des mines  
 CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; CLEVE, prof. à l'Université d'Upsal; CH. CLOEZ, répét. à l'Éc. polytech.  
 CUMENGE, ingén. en chef des mines; CURIE (J.), maître de confér. à la Faculté des sciences de Montpellier  
 DEBIZE, ingénieur en chef des manufactures de l'État; DEBRAY, membre de l'Institut  
 DECAUX, directeur des teintures des manufactures de l'État; DEHÉRAIN, professeur au Muséum  
 DITTE, profess. à la Faculté des sciences de Caen; DUBREUIL, président de la Chambre de commerce à Limoges  
 DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique; DUQUESNAY, ingénieur des manufactures de l'État  
 EUVERTE, directeur des forges de Terre-Noire  
 FUCHS, ingénieur en chef des mines; DE FORCRAND, professeur à la Faculté des sciences de Montpellier  
 GAUDIN, ancien élève de l'École polytechnique, professeur de chimie  
 GIRARD, directeur du Laboratoire municipal; GRANDEAU, direct. de la station agron. de Nancy  
 L. GRUNER, inspecteur général des mines; GUNTZ, docteur ès sciences  
 HENRIVAUX, directeur de la manufacture des glaces de Saint-Gobain; JOANNIS, docteur ès sciences  
 JOLY, maître de conférences à la Sorbonne; JOULIE, pharmacien en chef de l'Aspice Dubois  
 JUNGFLIEBICH, prof. à l'École de pharm.; KOLB, administrat. de la Soc. des manuf. des produits chim. du Nord  
 LEMOINE, ingénieur en chef des ponts et chaussées, répétiteur à l'École polytechnique  
 LEIDIE, pharm. en ch. de l'hôpital Necker; LODIN, ing. des mines; MALLARD, profess. à l'École des mines  
 MARGOTTET, professeur à la Faculté des sciences de Dijon  
 MARGUERITE, président du Conseil d'administration de la Compagnie parisienne du Gaz  
 MARGUIN, ancien élève de l'École polytechnique; MATHEY, directeur des houillères de Blanzay  
 MEUNIER (Stanislas), aide-naturaliste au Muséum  
 MEUNIER (J.), docteur ès sciences, chef de trav. chim. à l'École Centrale; MOISSAN, agrégé à l'École de pharm.  
 MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique; NIVOIT, prof. à l'École des ponts et chaussées  
 ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; OGIER, direct. du laboratoire de toxicologie à la préfet. de police  
 PARST, chim. princ. du Laboratoire municipal; PARMENTIER, prof. à la Faculté des sciences de Montpellier  
 PÉCHINAY, directeur des usines de prod. chim. du Midi; PERROZ, directeur de la condition des soies  
 POMMIER, industriel; PRUNIER, prof. à l'École de pharmacie; RIBAN, direct. du labor. de chimie à la Sorbonne  
 SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse; SARRAU, prof. à l'École polytechnique  
 SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de méd. de Nancy; SCHLOESING, prof. au Cons. des arts et métiers  
 SOREL, ancien ingénieur des manufactures de l'État; TERREIL, aide-naturaliste au Muséum  
 TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille; URBAIN, répétiteur à l'École Centrale des arts et manufactures  
 VERNEUIL, professeur de chimie; VIELLE, ing. des poudres et salpêtres  
 VILLIERS, agrégé à l'École de pharmacie; VINCENT, professeur à l'École Centrale  
 VIOLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon, et WELDON, membre de la Société royale de Londres, etc., etc.

## TOME VII — CHIMIE ORGANIQUE

5<sup>e</sup> FASCICULE

## Acides organiques

3<sup>e</sup> section. — ACIDES ORGANIQUES A FONCTION COMPLEXE

(ACIDES A SIX ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE)

Par M. Edme BOURGOIN

Professeur à l'École supérieure de pharmacie et à la Faculté de médecine de Paris

Directeur de la Pharmacie centrale des Hôpitaux, etc,

PARIS

V<sup>re</sup> CH. DUNOD, ÉDITEURLIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSEES, DES CHEMINS DE FER  
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49

1892

Droits de traduction et de reproduction réservés



# ACIDES ORGANIQUES

PAR

M. Edme BOURGOIN

Professeur à l'École de pharmacie et à la Faculté de médecine de Paris.

---

## ACIDES A FONCTION COMPLEXE

---

### DÉFINITION. — CLASSIFICATION.

On connaissait depuis longtemps des acides organiques doués non seulement de la propriété fondamentale de se combiner aux bases et aux oxydes, mais encore de s'unir aux acides, à la manière des alcalis; de se comporter comme des alcools, des phénols, des éthers, des aldéhydes. La découverte des alcools polyatomiques a rendu compte très simplement de ces apparentes anomalies : un acide organique peut accumuler dans sa molécule deux ou même plusieurs fonctions différentes, même de natures opposées. C'est ainsi que l'acide glycollamique, sucre de gélatine, glycolle ou acide amido-acétique, découvert au commencement du siècle par Braconnot, possède en même temps la fonction alcaloïdique : il se comporte comme un acide monobasique en s'unissant aux oxydes métalliques, et comme une base, en formant des sels avec les acides nitrique, chlorhydrique, sulfurique, acétique, oxalique; il s'unit aux alcools pour engendrer des éthers, à l'ammoniaque pour donner un amide glycollique, etc. C'est donc à la fois un acide et un alcali bien caractérisé. Les glycolles et d'une façon générale, les *acides-alcalis*, dérivent des *alcalis-alcools*, sous l'influence de toutes les réactions capables de transformer la *fonction alcool* en *fonction acide*. Par exemple, l'éthoxylamine,



alcali-alcool dérivé du glycol, devient par oxydation la glycollamine ou glycolle :



C'est un *acide-alkali*, dérivé du glycol ordinaire,



par deux substitutions successives : celle de  $(O^4)$  à une molécule d'eau (réaction génératrice d'acide), et celle de  $(AzH^3)$  à l'autre molécule d'eau (réaction génératrice d'alkali).

Ces dérivés mixtes, à la fois acide et alkali, seront décrits parmi les alcalis organiques artificiels.

Dans la théorie atomique, on exprime ces relations sous une forme différente en apparence, mais au fond identique à la précédente. On admet, pour engendrer la fonction acide, qu'une molécule d'hydrogène en rapport avec l'oxydyle alcoolique  $(CH^3.OH)$  est remplacée par un atome d'oxygène pour engendrer un carboxyle  $(CO.OH = CO^2H)$ . Soit le glycol, en atomes :

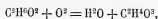


Il pourra donner naissance, par oxydation, aux deux acides suivants :

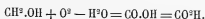
1° A l'acide glycollique,  $C^2H^4O^3$  :



En réalité, le glycol est oxydé, avec élimination d'une molécule d'eau :

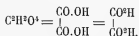


ou, si l'on veut :



On peut dire que le dérivé oxydé est alcool par un bout, et acide par l'autre ;

2° A l'acide oxalique,  $C^2H^2O^4$ , la deuxième molécule d'hydrogène étant remplacée par un atome d'oxygène :



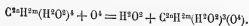
Formulons maintenant, d'une façon générale, la théorie des acides à fonction complexe.

Soit un alcool polyatomique d'une atomicité quelconque, tétratomique par exemple :



Par oxydation, on pourra remplacer :

1° Une molécule d'eau par un même volume d'oxygène :

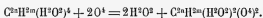


Il en résultera un acide monobasique, possédant encore trois fois la fonction alcoolique. Tel est le cas de l'acide érythroglucique,  $C^6H^8O^{10}$ , obtenu par de Luynes, en oxydant l'érythrite par le noir de platine :



C'est un acide *monobasique* et *trialcoolique*;

2° Deux molécules d'eau par une quantité équivalente d'oxygène :



L'acide organique sera bibasique et pourra, en outre, jouer le rôle d'un alcool diatomique. Exemple, l'acide tartrique :



Mais, si la deuxième molécule d'eau est incomplètement oxydée, on obtiendra un *acide-alcool-aldéhyde* :



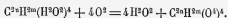
3° Trois molécules d'eau par une quantité correspondante d'oxygène :



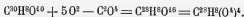
Tel est le cas de l'acide citrique :



4° Quatre molécules d'eau par autant d'oxygène :



L'acide sera tétrabasique et à fonction simple. Exemple : l'acide naphtaline-tétracarbonique,  $C^{28}H^8O^{16}$ , obtenu par Philip et Bamberger, en oxydant au moyen du permanganate, l'acide pyrénique,  $C^{30}H^8O^{10}$  :



Mais, si après avoir substitué dans notre alcool tétratatomique les éléments d'une molécule d'eau par un égal volume d'oxygène, nous remplaçons une autre molécule par les éléments de l'ammoniaque, il en résultera un dérivé mixte, à la fois *acide* et *alkali*, conservant encore deux fonctions alcooliques :



Remplace-t-on, dans ce nouveau composé, l'une des deux molécules d'eau



par un acide quelconque, A par exemple, l'acide monobasique sera en même temps un *alcool*, un *alkali* et un *éther* :



On explique d'une manière analogue la formation des *acides-phénols*, dérivés des *alcools-phénols*. C'est ainsi que l'acide salicylique,



est le résultat de l'oxydation d'un alcool-phénol, la saligénine ou alcool salicylique :



On conçoit, d'après cela, que le nombre des acides à fonction complexe est pour ainsi dire indéfini. On ne s'occupera ici que de ceux qui sont bien connus et qui viennent se ranger dans les divisions suivantes :

PREMIER ORDRE : *Acides-alcools*.

DEUXIÈME ORDRE : *Acides-phénols*.

TROISIÈME ORDRE : *Acides-éthers*.

QUATRIÈME ORDRE : *Acides-aldéhydes*.

M. Berthelot divise les ordres en *sections*, d'après la basicité ; chaque section se subdivise en *groupes*, d'après le nombre des fonctions auxiliaires ; puis, chaque groupe est partagé en *familles*, suivant le rapport qui existe entre le carbone et l'hydrogène.

Observons enfin qu'il existe ordinairement plusieurs acides isomères de même fonction, l'isomérisie étant en rapport avec celle des alcools générateurs.

Voici cette classification.

## PREMIER ORDRE

### ACIDES-ALCOOLS.

#### PREMIÈRE SECTION : ACIDES-ALCOOLS MONOBASIQUES

#### PREMIER GROUPE. — ACIDES-ALCOOLS MONOBASIQUES ET MONOALCOOLIQUES.

##### I. — PREMIÈRE FAMILLE : $C^{2n}H^{2n}O^6 = C^{2n}H^{2n-2}(H^2O^2)(O^4)$ .

Acide carbonique (Sels de l').....	$C^2H^2O^6$ .
— glycollique ou oxyacétique.....	$C^4H^4O^6$ .
Acides lactiques (4 isomères).....	$C^6H^6O^6$ .
— oxybutyriques (4 isomères).....	$C^8H^8O^6$ .

Acides oxyvalériques (8 isomères).....	$C^{10}H^{10}O^6$ .
— oxycaproïques (12 isomères).....	$C^{12}H^{12}O^6$ .
— oxyœnanthyliques (7 isomères).....	$C^{13}H^{13}O^6$ .
— oxycapryliques (10 isomères).....	$C^{16}H^{16}O^6$ .
— oxynonyliques (3 isomères).....	$C^{18}H^{18}O^6$ .
Acide oxydécylrique.....	$C^{20}H^{20}O^6$ , etc.
.....	.....
.....	.....

II. — DEUXIÈME FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n-2}O^6 = C^{2n}H^{2n-4}(H^2O^2) (O^4)$ .

Acide acryllactique (2 isomères).....	$C^6H^4O^6$ .
— oxycrotonique (8 isomères).....	$C^8H^6O^6$ .
— lévulinique (3 isomères).....	$C^{10}H^8O^6$ , etc.
.....	.....
Acide campholactonique (1 isomère).....	$C^{18}H^{16}O^6$ .
— dipropylacétylacétique (1 isomère).....	$C^{20}H^{18}O^6$ .

III. — TROISIÈME FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n-4}O^6 = C^{2n}H^{2n-6}(H^2O^2) (O^4)$ .

Acide tétrique (2 isomères).....	$C^{10}H^6O^6$ .
— oxysorbique (2 isomères).....	$C^{12}H^8O^6$ .
— hexique (5 isomères).....	$C^{14}H^{10}O^6$ .
— heptique (3 isomères).....	$C^{16}H^{12}O^6$ .
.....	.....
Acide ricinostéarolique.....	$C^{36}H^{32}O^6$ .

IV. — QUATRIÈME FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n-6}O^6 = C^{2n}H^{2n-8}(H^2O^2) (O^4)$ .

Acide pyromucique (3 isomères).....	$C^{10}H^4O^6$ .
— méthylpyromucique (1 isomère).....	$C^{12}H^6O^6$ .
— pyrotritartrique (2 isomères).....	$C^{14}H^8O^6$ .
.....	.....
Acide camphocarbonique..	$C^{22}H^{16}O^6$ , etc.

V. — CINQUIÈME FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n-8}O^6 = C^{2n}H^{2n-10}(H^2O^2) (O^4)$ .

(Série aromatique)

Acides phénylglycoliques et oxyméthylbenzoïques.....	$C^{16}H^8O^6$ .
— tropique, acides phényl-lactiques et isomères...	$C^{18}H^{10}O^6$ .
Acide oxypropylbenzoïque (6 isomères).....	$C^{20}H^{12}O^6$ .
— propylphénylglycolique (3 isomères).....	$C^{22}H^{14}O^6$ .
— cuménylacrylique (2 isomères).....	$C^{24}H^{16}O^6$ .
.....	.....
Acide alantique.....	$C^{30}H^{22}O^6$ .

VI. — SIXIÈME FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n-10}O^6 = C^{2n}H^{2n-12}(H^2O^2) (O^4)$ .

Acide phényloxycrotonique.....	$C^{30}H^{10}O^6$ .
--------------------------------	---------------------

VII. — SEPTIÈME FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n-12}O^6 = C^{2n}H^{2n-14}(H^2O^2) (O^4)$ .

Acide phénylacétylène-glycolique.....	$C^{20}H^6O^6$ .
.....	.....
Acide anacardique.....	$C^{44}H^{32}O^6$ .

VIII. — HUITIÈME FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n-12}O^6 = C^{2n}H^{2n-16} (H^2O^2)(O^4)$ .

Acide naphtylglycollique.....  $C^{24}H^{10}O^6$ .  
.....

IX. — NEUVIÈME FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n-16}O^6 = C^{2n}H^{2n-18} (H^2O^2)(O^4)$ .

Acide benzilique.....  $C^{28}H^{12}O^6$ .

## DEUXIÈME GROUPE. — ACIDES-ALCOOLS MONOBASIQUES ET DIALCOOLIQUES.

I. — PREMIÈRE FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n}O^8 = C^{2n}H^{2n-4} (H^2O^2) (H^2O^2) (O^4)$ .

Acides glycériques (2 isomères).....  $C^6H^6O^8$ .  
— dioxybutyriques (4 isomères).....  $C^8H^8O^8$ .  
Acide dioxyvalérianique.....  $C^{10}H^{10}O^8$ .  
.....  
Acide dioxystéarique.....  $C^{26}H^{26}O^8$ .

II. — DEUXIÈME FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n-2}O^8 = C^{2n}H^{2n-6} (H^2O^2) (H^2O^2) (O^4)$ .  
.....

## TROISIÈME GROUPE. — ACIDES-ALCOOLS MONOBASIQUES ET TRIALCOOLIQUES.

I. — PREMIÈRE FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n}O^{10} = C^{2n}H^{2n-6} (H^2O^2)^3 (O^4)$ .

Acide érythroglucique.....  $C^8H^8O^{10}$ .

II. — DEUXIÈME FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n-2}O^{10} = C^{2n}H^{2n-8} (H^2O^2)^3 (O^4)$ .  
.....  
.....

## QUATRIÈME GROUPE. — ACIDES-ALCOOLS MONOBASIQUES ET TÉTRALCOOLIQUES.

I. — PREMIÈRE FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n}O^{12} = C^{2n}H^{2n-8} (H^2O^2)^4 (O^4)$ .

Acides sacchariniques.....  $C^{12}H^{12}O^{12}$ .  
Acide tétroxydipropylacétique.....  $C^{16}H^{16}O^{12}$ .  
.....

II. — DEUXIÈME FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n-2}O^{12} = C^{2n}H^{2n-10} (H^2O^2)^4 (O^4)$ .

## CINQUIÈME GROUPE. — ACIDES-ALCOOLS MONOBASIQUES ET PENTALCOOLIQUES.

I. — PREMIÈRE FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n}O^{14} = C^{2n}H^{2n-10} (H^2O^2)^5 (O^4)$ .

Acides gluconique, mannitique, lactonique et isomères.  $C^{12}H^{12}O^{14}$ .

## DEUXIÈME SECTION : ACIDES-ALCOOLS BIBASIQUES

## PREMIER GROUPE. — ACIDES-ALCOOLS BIBASIQUES ET MONOALCOOLIQUES.

I. — PREMIÈRE FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n-2}O^{10} = C^{2n}H^{2n-4} (H^2O^2) (O^4) (O^4)$ .

Acide tartronique.....	$C^6H^4O^{10}$ .
— malique et isomères.....	$C^8H^6O^{10}$ .
— oxypyrotartrique et isomères.....	$C^{10}H^8O^{10}$ .
— adipimalique et isomères.....	$C^{12}H^{10}O^{10}$ .
— diatérébique et isomères.....	$C^{14}H^{12}O^{10}$ .
— subérimalique .....	$C^{16}H^{14}O^{10}$ .

II. — DEUXIÈME FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n-4}O^{10} = C^{2n}H^{2n-6} (H^2O^2) (O^4) (O^4)$ .

Acide oxymaléique.....	$C^8H^4O^{10}$ .
Acides oxytaconique et isomères.....	$C^{10}H^6O^{10}$ .
.....	

## DEUXIÈME GROUPE. — ACIDES-ALCOOLS BIBASIQUES ET DIALCOOLIQUES.

I. — PREMIÈRE FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n-2}O^{12} = C^{2n}H^{2n-6} (H^2O^2)^2 (O^4)^2$ .

Acide mésoxalique.....	$C^6H^4O^{12}$ .
Acides tartriques.....	$C^8H^6O^{12}$ .
— itartrique et citratartrique.....	$C^{10}H^8O^{12}$ .
— dioxyadipique et isomères.....	$C^{12}H^{10}O^{12}$ .
.....	

II. — DEUXIÈME FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n-4}O^{12} = C^{2n}H^{2n-8} (H^2O^2)^2 (O^4)^2$ .

Acide dioxymaléique.....	$C^8H^4O^{12}$ .
.....	

## TROISIÈME GROUPE. — ACIDES-ALCOOLS BIBASIQUES ET TRIALCOOLIQUES.

I. — PREMIÈRE FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n-2}O^{14} = C^{2n}H^{2n-8} (H^2O^2)^3 (O^4)^2$ .

Acide aposorbique.....	$C^{12}H^8O^{14}$ .
— saccharonique et isomère.....	$C^{14}H^{10}O^{14}$ .
.....	

## QUATRIÈME GROUPE. — ACIDES-ALCOOLS BIBASIQUES ET TÉTRALCOOLIQUES.

I. — PREMIÈRE FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n-2}O^{16} = C^{2n}H^{2n-10} (H^2O^2)^4 (O^4)^2$ .

Acide dioxytartrique.....	$C^8H^6O^{16}$ .
Acide saccharique, mucique et isomère.....	$C^{12}H^{10}O^{16}$ .
.....	

## TROISIÈME SECTION : ACIDES-ALCOOLS TRIATOMIQUES

## PREMIER GROUPE. — ACIDES-ALCOOLS TRIBASIQUES ET MONOALCOOLIQUES.

FAMILLES DIVERSES :  $C^{2n}H^{2n}O^{14}$ .

Exemple : Acide citrique.....	$C^{12}H^8O^{14}$
— méconique (?).....	$C^{14}H^4O^{14}$ .
.....	.....

## DEUXIÈME GROUPE. — ACIDES-ALCOOLS TRIBASIQUES ET DIALCOOLIQUES.

Exemple : Acide disoxalique.....	$C^{10}H^6O^{16}$ .
.....	.....

## DEUXIÈME ORDRE

## ACIDES-PHÉNOLS.

## PREMIÈRE SECTION : ACIDES-PHÉNOLS MONOBASIQUES

## PREMIER GROUPE.—ACIDES-PHÉNOLS MONOBASIQUES ET MONOPHÉNOLIQUES.

PREMIÈRE FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n-8}O^6$ .

Acides oxybenzoïques (3 isomères).....	$C^{14}H^6O^6$ .
— oxytoluïques et oxyphénylacétiques.....	$C^{16}H^8O^6$ .
— oxymésityléniques, hydrocoumariques, phloré-	
tiniques, etc. (13 isomères).....	$C^{18}H^{10}O^6$ .
— oxycuminiques, etc. (10 isomères).....	$C^{20}H^{12}O^6$ .
— thymotiques et carvacrotiques (7 isomères)....	$C^{22}H^{14}O^6$ , etc.
.....	.....

DEUXIÈME FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n-10}O^6$ .

Acides coumariques.....	$C^{18}H^8O^6$ .
Acide homocoumarique.....	$C^{20}H^{10}O^6$ .
— diméthylcoumarique.....	$C^{22}H^{12}O^6$ .
— valériancoumarique.....	$C^{24}H^{14}O^6$ .
— thymacrylique.....	$C^{26}H^{16}O^6$ , etc.
.....	.....

TROISIÈME FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n-12}O^6$ .

Acide podocarpique.....	$C^{24}H^{12}O^6$ .
.....	.....

QUATRIÈME FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n-14}O^6$ .

Acides oxynaphthoïques (10 isomères).....  $C^{22}H^{18}O^6$ .  
 .....

CINQUIÈME FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n-16}O^6$ .

Acides naphthocoumariques.....  $C^{26}H^{10}O^6$ .

## DEUXIÈME GROUPE. — ACIDES-PHÉNOLS MONOBASIQUES ET DIPHÉNOLIQUES.

PREMIÈRE FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n-8}O^8$ .

Acides dioxybenzoïques.....  $C^{14}H^6O^8$ .  
 — orsellique et homodioxybenzoïques.....  $C^{16}H^8O^8$ .  
 — évernique, ombellique, hydrocaféique.....  $C^{18}H^{10}O^8$ .  
 .....

DEUXIÈME FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n-10}O^8$ .

Acides caféique, ombelliféronique, oxycoumarique....  $C^{18}H^8O^8$ .  
 — homocaféique et isomères.....  $C^{20}H^{10}O^8$ .  
 .....

## TROISIÈME GROUPE.—ACIDES-PHÉNOLS MONOBASIQUES ET TRIPHÉNOLIQUES.

FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n-8}O^{10}$ .

Acides gallique, pyrogallocarbone et isomères....  $C^{14}H^6O^{10}$ .

## DEUXIÈME SECTION : ACIDES-PHÉNOLS BIBASIQUES

## PREMIER GROUPE. — ACIDES-PHÉNOLS BIBASIQUES ET MONOPHÉNOLIQUES.

FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n-10}O^{10}$ .

Acides phénol-dicarboniques.....  $C^{16}H^6O^{10}$ .  
 — oxyvitiques et isomères.....  $C^{18}H^8O^{10}$ .

## TROISIÈME SECTION : ACIDES-PHÉNOLS TRIBASIQUES.

## PREMIER GROUPE. — ACIDES-PHÉNOLS TRIBASIQUES ET MONOPHÉNOLIQUES.

FAMILLE :  $C^{2n}H^{2n-12}O^{14}$ .

Acide phénol-tricarbone.....  $C^{18}H^6O^{14}$ .

## TROISIÈME ORDRE

## ACIDES-ÉTHERS.

Les *acides-éthers* résultent de l'éthérification des acides-alcools et des acides-phénols : ils fonctionnent comme alcools ou comme phénols, la fonction acide seule disparaissant dans le composé. Quelques-uns d'entre eux ont déjà été décrits dans d'autres parties de l'ENCYCLOPÉDIE. On signalera les autres à propos des acides à fonction mixte dont ils dérivent. Parmi les dérivés des alcools et des alcools-phénols d'atomicités élevées, on rencontre des composés accumulant à la fois dans leur molécule les fonctions d'alcool, de phénol, d'acide et d'éther.

## QUATRIÈME ORDRE

## ACIDES-ALDÉHYDES.

Les acides-aldéhydes dérivent par déshydrogénation des acides-alcools, qu'ils régénèrent par fixation d'oxygène. On peut les diviser en trois sections :

- 1° Les *acides-aldéhydes proprement dits* ;
- 2° Les *acides-acétones proprement dits* ;
- 3° Les *acides-aldéhydes et acides-acétones à fonctions complexe*.

## PREMIÈRE SECTION : ACIDES-ALDÉHYDES PROPREMENT DITS

## ACIDES MONOBASIQUES-ALDÉHYDES MONOATOMIQUES.

Acide pyruvique.....	$C^6H^4O^6$ .
.....	.....
Acides benzoylbenzoïques.....	$C^{28}H^{40}O^6$ .
— toluylbenzoïques.....	$C^{30}H^{42}O^6$ .

## DEUXIÈME SECTION : ACIDES-ACÉTONES PROPREMENT DITS

*Acides-kétones.*

Acide carbacétoxylique.....	$C^8H^4O^6$ .
— acétylacétique.....	$C^8H^6O^6$ .
Acides acétylpropioniques et isomères.....	$C^{40}H^{80}O^6$ .
— acétylbutyriques et isomères.....	$C^{42}H^{84}O^6$ .

Acide acétylacrylique.....	$C^{10}H^6O^6$ .
— propylacrylique .....	$C^{12}H^{10}O^6$ , etc.
.....	
.....	

## TROISIÈME SECTION : ACIDES-ALDÉHYDES ET ACIDES-ACÉTONES A FONCTION COMPLEXE

ACIDES MONOBASIQUES-ALDÉHYDES MONOATOMIQUES  
PHÉNOLS MONOATOMIQUES.

Acides aldéhydroxybenzoïques.....	$C^{10}H^6O^8$ .
-----------------------------------	------------------

ACIDE MONOBASIQUE-ALDÉHYDE MONOATOMIQUE  
PHÉNOL DIATOMIQUE.

Acide noropianique.....	$C^{16}H^{10}O^{10}$ .
-------------------------	------------------------

## ACIDE MONOBASIQUE-ALDÉHYDE-PHÉNOL-ÉTHER MONOATOMIQUE.

Acide aldéhydométhylprotocatéchique.....	$C^{10}H^8O^{10}$ .
--	---------------------

ACIDE MONOBASIQUE-ALDÉHYDE MONOATOMIQUE-ÉTHER DIATOMIQUE  
DE PHÉNOL.

Acide opianique.....	$C^{20}H^{10}O^{10}$ .
----------------------	------------------------

Tout en tenant compte de cette classification dans les chapitres qui vont suivre, on se conformera à la marche généralement suivie jusqu'ici : les acides à fonction complexe seront groupés d'après leur basicité et suivant le rapport qui existe entre le carbone et l'hydrogène.

---





# ACIDES-ALCOOLS

## ACIDES-ALCOOLS MONOBASIQUES

(OXYACIDES)

---

### ACIDES-ALCOOLS MONOBASIQUES ET MONOALCOOLIQUES

#### GÉNÉRALITÉS.

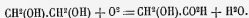
Ces acides dérivent des alcools diatomiques. En effet, un tel alcool peut éprouver deux fois les réactions d'un alcool monoatomique; s'il n'éprouve qu'une seule fois la réaction qui donne naissance à un acide, il en résultera un corps qui possède la fonction acide, un acide-alcool. Il reste donc susceptible, soit d'éprouver la même réaction une seconde fois, pour donner un acide bibasique; soit d'être soumis à toute autre réaction capable d'engendrer une nouvelle fonction, à la manière d'un alcool monoatomique, laquelle coexistera dans la molécule avec la fonction acide.

Les acides-alcools monobasiques et monoalcooliques prennent naissance dans plusieurs circonstances :

1° En oxydant régulièrement, mais incomplètement, les alcools diatomiques  $C^nH^{2n+2}O^4$  :



ou, si l'on veut, dans le langage atomique :

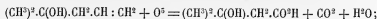


Avec les glycols secondaires et tertiaires, on peut encore obtenir des oxyacides, mais renfermant dans leurs molécules moins de carbone que leurs générateurs;

2° En oxydant à froid, par le permanganate de potassium étendu, les alcools tertiaires  $C^{2n}H^{2n}O^2$  :

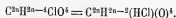


en atomes :



3° En oxydant avec ménagement, par l'acide nitrique, les alcools monoatomiques  $C^{2n}H^{2n-2}O^2$  ;

4° En attaquant, par le chlore, les acides monobasiques  $C^{2n}H^{2n}O^4$ , ce qui donne un dérivé monochloré, qui est à la fois un acide et un éther chlorhydrique :



Traité par les alcalis, ce dérivé échange les éléments de l'acide chlorhydrique contre une molécule d'eau (R. Hofmann) :

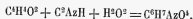


On réalise cette substitution au moyen d'une lessive de potasse ou de l'oxyde d'argent :



ou, plus simplement encore, en faisant bouillir le dérivé halogéné avec 25 ou 30 parties d'eau (Thomson) ;

5° Lorsqu'on fait réagir sur les aldéhydes les éléments de l'acide formique naissant, par l'intermédiaire de l'acide cyanhydrique (Maxwell Simpson). Par exemple, avec l'aldéhyde ordinaire et l'acide cyanhydrique, en présence de l'eau, il y a formation d'alanine :



corps que l'acide nitreux attaque avec élimination d'azote et d'eau pour engendrer l'acide lactique :



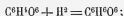
Cette réaction réussit également avec les aldéhydes secondaires ;

6° Par l'union de l'oxyde de carbone,  $C^2O^2$ , avec les alcools diatomiques :

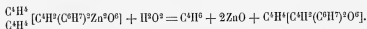
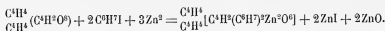


réaction qui s'effectue également par l'intermédiaire de l'acide cyanhydrique (Wislicenus) ;

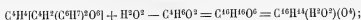
7° Lorsqu'on soumet à l'action de l'hydrogène naissant (l'amalgame de sodium et l'eau), les acides monobasiques de la formule  $C^{2n}H^{2n-2}O^6$  (Wurtz):



8° En faisant réagir sur l'éther oxalique certains radicaux organométalliques, comme le zinc-éthyle (ou un mélange de zinc et d'iodure alcoolique):



Par saponification, on obtient l'oxyacide correspondant :



9° Enfin, lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur l'acide oxymalonique et ses homologues, de manière à éliminer une molécule d'acide carbonique :



Ces modes si divers de préparation font prévoir l'existence d'un certain nombre d'isoméries; c'est en effet ce qui a lieu. L'isomérie des générateurs conduit à la même conséquence. Par exemple, l'oxydation régulière des glycols butyléniques fournit trois acides oxybutyriques, qu'on peut faire dériver du propylglycol, de l'aldéhyde propylique ou de l'acétone, unis à l'acide formique ou aux éléments de l'oxyde de carbone. On a vu que les acides gras fournissent par substitution plusieurs dérivés chlorés isomériques: chacun de ces derniers donnera un acide-alcool spécial, par suite de la substitution des éléments d'une molécule d'eau à une molécule d'acide chlorhydrique. Ces isoméries sont d'ailleurs sans doute en rapport avec les quantités de chaleur dégagées dans les réactions qui leur donnent naissance. La méthode de la bombe calorimétrique, appliquée à l'étude des corps isomères par Berthelot, Louguinine, Ossipoff, etc., permettra sans doute de différencier nettement au point de vue thermique ces isomères les uns des autres, suivant la nature de leurs fonctions; on conçoit même qu'elle puisse servir de moyen de diagnose pour différencier les isomères à fonction complexe; mais jusqu'ici peu de recherches ont été entreprises dans cette direction.

Les oxyacides jouissent de propriétés générales qui sont en rapport avec la double fonction qu'ils cumulent dans leurs molécules.

On va exposer ici ces propriétés, qui s'appliquent d'ailleurs à tous les composés analogues, c'est-à-dire à une foule de corps, soit naturels, soit artificiels.

En agissant sur les acides-alcools, la chaleur donne naissance à des dérivés par déshydratation plus ou moins complexes, doués des mêmes fonctions, notamment aux suivants :

1° Un éther résultant de l'union de deux molécules de l'acide-alcool, avec élimination d'eau. Tel est le cas de l'éther lactyllactique ou acide dilactique de Pelouze, les éléments de l'acide lactique prenant la place d'une molécule d'eau :



Ce corps, qui est un éther, est en outre un alcool monoatomique et un acide monobasique, comme l'exprime la formule rationnelle suivante :



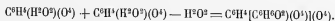
Traité par les alcalis, il régénère d'ailleurs deux molécules lactiques ;

2° Un anhydride résultant de la combinaison de deux molécules d'acide-alcool, réagissant toutes les deux par leurs fonctions acides :



Ce corps, comparable à l'anhydride acétique, est en même temps un alcool diatomique, à la manière du glycol, par exemple ;

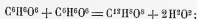
3° Un éther analogue à l'éther éthylique résultant de l'union de deux molécules d'acide-alcool, réagissant en vertu de leur fonction alcool :



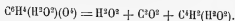
C'est un éther mixte qui peut jouer, en outre, le rôle d'un acide bibasique ;

4° Des produits de condensation plus complexes, résultant de la réaction des corps précédents les uns sur les autres, ces derniers pouvant se combiner entre eux avec élimination d'eau, puisqu'ils sont encore doués de propriétés acides et alcooliques. Théoriquement, le nombre de ces nouveaux dérivés est illimité ;

5° Des dérivés saturés, par suite de l'élimination de deux molécules d'eau, la fonction acide de la première molécule éthérifiant la fonction alcool de l'autre et inversement, de telle sorte que le produit de la réaction n'est plus ni acide ni alcool. Chauffe-t-on, par exemple, l'acide lactique, on obtient par simple distillation un corps cristallisé, le *lactide*,  $C^{12}H^8O^8$  :



6° A des dérivés pyrogénés, formés par perte de carbone, succèdent les dérivés de déshydratation. Il en résulte des corps neutres, comme des aldéhydes et des éthers. C'est ainsi que l'acide lactique peut engendrer l'éther du glycol,  $C^4H^2(H^2O^2)$ , par perte d'eau et d'oxyde de carbone :



La facilité avec laquelle certains acides-alcools donnent des dérivés de déshydratation est souvent caractéristique : au lieu de s'effectuer sur deux molécules,

comme précédemment, la réaction peut avoir lieu sur une seule molécule, d'où résultent des dérivés plus simples, tels que les suivants :

1° Un anhydride résultant de la perte de l'eau alcoolique et ne jouant plus que le rôle d'un acide monobasique. L'anhydride hydracrylique, par exemple, est identique avec l'acide acrylique,  $C^3H^4O^4$  :



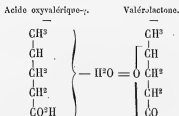
2° Une série d'anhydrides, les *lactones*, qui prennent naissance par perte des éléments de l'eau, dès qu'on cherche à mettre en liberté les acides-alcools générateurs, ceux-ci ne paraissant susceptibles d'exister qu'à l'état de sel. L'anhydride carbonique, par exemple, dérive d'un acide-alcool instable, qui existe peut-être à l'état de dissolution dans l'eau :



Le valérolactone correspond à l'un des acides oxyvalériques, d'après Fittig :



Cependant, pour Fittig, qui a surtout étudié ces dérivés, on doit exclusivement réserver le nom de *lactones* aux anhydrides qui dérivent des acides-alcools dans lesquels les groupes oxydryle (OH) et carboxyle ( $CO^2H$ ) sont séparés par deux groupes hydrocarbonés ( $CH^2$ ) :



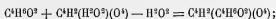
Au lieu de se combiner à lui-même, comme dans les dérivés complexes par déshydratation, il est évident qu'un acide-alcool pourra s'unir à un acide quelconque, A par exemple, pour engendrer un éther,  $C^{2n}H^{2p}(A)(O^4)$ ; ou à un alcool quelconque, avec élimination des éléments de l'eau. On pourra ainsi obtenir :

1° Une série d'éthers neutres, capables de jouer le rôle d'un alcool monoatomique. Tel est le cas de l'éther oxyacétique, qui régénère l'alcool ordinaire sous l'influence des alcalis :



2° Une série d'éthers-acides monobasiques, résultant de la substitution des éléments de l'alcool aux éléments de l'eau dans l'acide-alcool, à la manière des éthers mixtes. Ce dérivé sera isomère avec le précédent, car c'est un acide

et la potasse n'en régénère pas l'alcool. Exemple : l'acide éthyloxyacétique de Heintz :

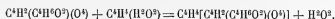


réaction comparable à celle qui donne naissance à l'éther éthylique :



Toutefois, dans l'acide éthyloxyacétique, l'alcool est reproduit sous forme d'éther iodhydrique par l'acide iodhydrique, agissant comme réducteur ;

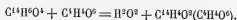
3° Une série d'éthers dialcooliques, qui sont les dérivés normaux des acides précédents. En sa qualité d'acide, le dérivé de Heintz fournira évidemment l'éther éthyloxyacétique :



Cet éther est neutre ; il est saponifié à demi par la potasse, tandis que l'acide iodhydrique reproduit deux équivalents d'éther iodhydrique, en même temps qu'il ramène par réduction l'acide oxyacétique à l'état d'acide acétique.

Les oxyacides se combinent avec les acides pour donner naissance :

1° A des anhydrides doubles, à la manière des acides simples, la fonction alcoolique restant intacte. Exemple : l'anhydride benzo-oxyacétique dérivé de l'acide benzoïque :

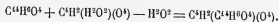


Ce dérivé est encore un alcool monoatomique :



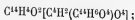
Il est immédiatement détruit par les alcalis, avec mise en liberté des générateurs ;

2° A une série d'acides-éthers, formés aux dépens de la fonction alcoolique, à la manière des éthers composés. Ils sont isomériques avec les précédents, car ils se comportent comme des acides monobasiques. Tel est le cas de l'acide benzoglycollique de Strecker :



Ces corps, qui forment des sels avec les bases, sont lentement décomposés par les alcalis, avec reproduction des générateurs ;

3° A une série d'anhydrides complexes, comme l'anhydride benzoïque et benzoxycétique :

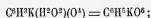


4° A une série d'éthers normaux, résultant de la combinaison d'un alcool avec l'acide éthéré, comme l'éther benzoxycétique :



L'une des propriétés les plus caractéristiques des oxyacides, c'est de pouvoir donner naissance à des dérivés bimétalliques, deux équivalents d'hydrogène étant remplaçables par des métaux, propriété qui a longtemps embarrassé les chimistes, mais qui s'explique maintenant très simplement. Ils peuvent, en effet, former :

1° Une série de sels normaux, monobasiques, comme le lactate de potassium normal :



2° Une série de sels bimétalliques, obtenus en traitant les précédents par les réactifs capables de fournir des alcoolates alcalins :



Ces derniers se comportent, d'ailleurs, comme les alcoolates alcalins : ils sont décomposés par l'eau en excès.

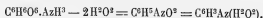
Les oxyacides, enfin, fournissent des dérivés azotés qui sont de deux ordres :

1° Deux amides neutres et normaux, l'eau étant éliminée aux dépens de la fonction acide :

*Amide lactique normal :*



*Nitrile lactique normal :*



Ces corps sont en même temps des alcools monoatomiques ;

2° Un alcali, isomère avec l'amide normal, provenant de la substitution des éléments de l'ammoniaque à la molécule d'eau alcoolique :

*Lactamine (acide lactamique) :*

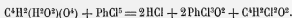


Ces corps, qui jouent le rôle d'un acide et d'un alcali, réunissent dans leurs molécules deux fonctions diamétralement opposées. Ils seront décrits avec les alcalis artificiels.

La double fonction des oxyacides se retrouve dans les chlorures qui en dérivent. Traite-t-on les acides  $C^{2n}H^{2n}O^6$  par deux molécules de perchlorure de



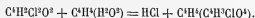
phosphore, il y a élimination de deux molécules d'acide chlorhydrique et production d'oxychlorure de phosphore :



Traités par l'eau, ces chlorures ne reproduisent pas leurs générateurs, mais donnent naissance à des acides gras chlorés :



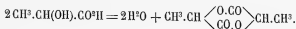
Avec les alcools, on obtient des éthers chlorés :



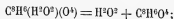
Les atomistes distinguent les oxyacides suivant le rapport qui existe entre les oxydryles et les carboxyles, ces derniers étant voisins ou pouvant être séparés par des groupes hydrocarbonés ( $CH^2$ ), d'où résultent les acides  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Les oxyacides- $\alpha$  fournissent à la distillation de l'eau et un anhydride. Tel est le cas de l'acide lactique inactif ou  $\alpha$ -oxypropionique :



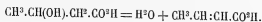
en atomes :



Les oxyacides- $\beta$  donnent au contraire à la distillation de l'eau et un acide non saturé,  $C^{2n}H^{2n-2}O^4$  :



en atomes :



Les oxyacides- $\gamma$  sont ordinairement peu stables : en présence de l'eau, même à froid ou mieux à chaud, ils se déshydratent et se transforment en *lactones* (Fittig). Les sels de calcium des acides- $\gamma$ , ainsi que les sels de baryum, sont transparents, amorphes, semblables à des vernis, solubles dans l'eau et dans l'alcool, tandis que les sels argentiques sont stables et cristallisables.

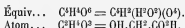
Le premier terme des oxyacides  $C^{2n}H^{2n}O^6$  est l'acide carbonique, qui se comporte comme un acide bibasique, tandis que son chlorure  $C^2O^2Cl^2$  est l'analogue de ses homologues supérieurs. L'histoire de l'acide carbonique a déjà été faite dans cette ENCYCLOPÉDIE. Les homologues supérieurs, acides glycollique, lactique, etc., sont des acides-alcools, tandis qu'on trouve des acides-alcools, des acides-aldéhydes, des acides-acétones, etc., dans les séries moins hydrogénées,  $C^{2n}H^{2n-2}O^6$ ,  $C^{2n}H^{2n-4}O^6$ , etc. Dans les chapitres suivants, on suivra la classification précédemment adoptée : les acides seront classés d'après le rapport qui existe entre le carbone et l'hydrogène.

## CHAPITRE PREMIER



## I

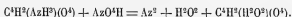
## ACIDE GLYCOLLIQUE.



SYN. — *Acide oxycétique.* — *Acide homolactique.* — *Acide oxonique.*

## FORMATION. — PRÉPARATION.

L'acide glycollique a été découvert, en 1851, par Sokoloff et Strecker en faisant réagir l'acide azoteux sur le glycocolle :



On peut aussi faire bouillir l'acide benzoylglycollique avec de l'acide sulfurique étendu (S. et S.). Erlenmeyer, en 1864, a constaté sa présence dans les raisins qui n'ont pas atteint leur maturité; suivant Gorup. il existe dans les feuilles de l'*Ampelopsis hederacea*.

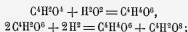
Il prend naissance dans un grand nombre de circonstances.

1° Dans l'oxydation ménagée du glycol ordinaire par l'acide nitrique étendu (Wurtz) :

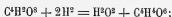


L'alcool éthylique en fournit également dans ces conditions (Debus);

2° En faisant bouillir avec des lessives alcalines le glyoxal,  $\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^4$ , et l'acide glyoxylique,  $\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^6$  :



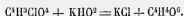
3° En réduisant l'acide oxalique par l'hydrogène naissant (Schulze) :



ou en chauffant au bain-marie, pendant huit jours, une solution d'acide oxalique, additionnée de copeaux de zinc (Crommydis).

L'hydrogénation de l'éther oxalique par l'amalgame de sodium engendre du glycollate d'éthyle (Debus);

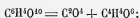
4° En oxydant l'acide acétique par l'intermédiaire d'un dérivé monochloré (Hoffmann):



Même résultat avec l'acide monobromacétique (Gal); ou encore, en attaquant à 100 degrés le perchlorure d'acétylène par la potasse alcoolique (Berthelot):



5° Lorsqu'on chauffe à 180 degrés l'acide tartronique (Dessaignes):



6° Dans l'oxydation de l'inuline par l'acide nitrique (Kiliani), ou de la lévulose et du glucose par l'oxyde d'argent (K.).

Cloëz a rencontré l'acide glycollique, en quantités notables, dans les eaux mères de la préparation du fulminate de mercure. Suivant Cazeneuve, il s'en forme, avec un peu d'acide carbonique, lorsqu'on chauffe vers 200 degrés l'acétate de cuivre avec 2,5 parties d'eau. Il a été encore observé dans quelques autres réactions moins régulières: dans l'oxydation par l'acide nitrique de la glycérine (Heintz), ou de l'aniline (Kiliani); par l'action successive du perchlorure de phosphore et de l'oxyde d'argent sur l'éther dichloré (Abeljan); par l'action de l'alcool ou de l'hydrate de baryum vers 160 degrés, sur le dichlorodibromacétone,  $C^6H^2Cl^2Br^2O^3$  (Carius); en faisant bouillir le monochloracétonitrile avec de la potasse ou un lait de chaux (Beckurts et Otto).

Henry a réalisé la synthèse de l'acide glycollique en partant de l'aldéhyde formique,  $C^2H^2O^2$ . En effet, ce corps s'unit directement à l'acide cyanhydrique, en solution aqueuse, pour former le nitrile glycollique,  $C^2H^2O^2.C^2AzH$ . Pour préparer ce nitrile, il suffit de chauffer dans des matras, au bain-marie, pendant quelques heures, des quantités équimoléculaires, en présence d'un peu d'eau; en évaporant en partie cette dernière et en épuisant par l'éther, on obtient un liquide incolore, inodore, très mobile, doué d'une saveur douceâtre, ayant pour densité 1,10; il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, insoluble dans le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone. Il se congèle dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, bout à 183 degrés en se décomposant légèrement, et à 119 degrés seulement sous une pression de 24 millimètres. L'acide chlorhydrique le saponifie à chaud et le transforme en acide glycollique:



Pour préparer l'acide glycollique au moyen de l'alcool, on place dans de petits bocaux un mélange formé de 500 grammes d'alcool à 90 degrés et de 440 grammes d'acide azotique d'une densité de 1,33; on abandonne ces vases

pendant quelques jours à une température de 15 à 20 degrés, jusqu'à cessation de dégagement gazeux; on évapore ensuite le liquide au bain-marie, par petites portions de 30 à 40 grammes, jusqu'à consistance sirupeuse. On reprend par l'eau, on neutralise par la craie, on ajoute un excès de chaux, et on fait bouillir pendant quelque temps, afin de détruire le glyoxal et l'acide glyoxylique. Après filtration et concentration, il se dépose par le refroidissement des cristaux de glycollate de calcium, qu'on décompose par une quantité équivalente d'acide oxalique ou d'acide sulfurique (Drechsel).

Pour le retirer des eaux mères du fulminate de mercure, on maintient ces dernières à 25 degrés, on sépare le reste du mercure par l'hydrogène sulfuré, puis on les fait bouillir avec un lait de chaux en excès : à l'ébullition, le glyoxylate basique, qui est insoluble, se dédouble en oxalate insoluble et en glycollate soluble; on précipite alors l'excès de chaux par un courant d'acide carbonique, on filtre, on évapore en consistance sirupeuse; on ajoute de l'alcool, qui précipite le glycollate calcique; on purifie ce dernier par cristallisation et on le décompose à la manière ordinaire pour mettre l'acide libre en liberté (Fahlberg).

Il est préférable de faire bouillir pendant deux ou trois jours 500 grammes d'acide monochloracétique avec 4 litres d'eau additionnés de 560 grammes de marbre finement pulvérisé. Lorsqu'il ne se dégage plus d'acide carbonique, on décante le liquide chaud et on épuise le résidu par l'eau bouillante. Par le refroidissement, les liqueurs réunies laissent déposer du glycollate de chaux cristallisé, qu'on décompose comme ci-dessus (Hölzer). Fittig et Thomson font simplement bouillir, au réfrigérant ascendant, 1 partie d'acide chloré avec 24 parties d'eau. Comme il ne se forme pas de produits secondaires en quantité appréciable, il suffit d'évaporer le liquide en consistance sirupeuse pour chasser l'acide chlorhydrique et d'abandonner le résidu dans un air sec pour avoir l'acide cristallisé.

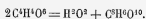
Pour réduire l'acide oxalique, on introduit 3 ou 4 kilogrammes de cet acide dans un grand flacon, avec trois fois autant d'eau et le tiers de poudre de zinc; on agite de temps en temps pendant quatre ou cinq jours; lorsqu'il ne reste plus que peu d'acide oxalique dans le mélange, on filtre, on neutralise par la chaux pure; on fait bouillir la liqueur pour décomposer le glyoxylate de calcium, qui se produit toujours en petite quantité et on neutralise exactement avec un peu d'acide oxalique. Le liquide, filtré et concentré, laisse séparer le glycollate de chaux en cristaux rayonnés, volumineux. Il ne reste plus qu'à précipiter la chaux par l'acide oxalique. Pour avoir l'acide glycollique tout à fait pur, il est bon de passer par le glycollate de plomb, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré (de Forcrand). Le rendement en glycollate calcique peut atteindre jusqu'à 10 pour 100 de l'acide oxalique employé.

Enfin, Kiliani conseille de chauffer à 60 degrés un mélange formé de 10 parties de glycérine, d'une densité de 1,226, avec 200 parties d'eau, 6 parties d'hydrate de calcium et de l'oxyde d'argent; après quatre heures de chauffe, on traite la solution filtrée par un courant d'acide carbonique, et, par concentration, le glycollate de calcium se dépose, tandis que le formiate calcique reste dans les eaux mères.

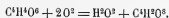
## PROPRIÉTÉS.

L'acide glycollique cristallise dans l'eau en aiguilles; l'éther le laisse déposer en beaux cristaux transparents, tabulaires, très acides, appartenant au système clinorhombique (Groth); les tables rhomboïdales portent ordinairement des biseaux sur chacun de leurs côtés, ce qui leur donne l'aspect des cristaux de gypse (de Forcrand). Il est déliquescent et difficilement cristallisable lorsqu'il n'est pas absolument pur, notamment lorsqu'il contient un peu d'anhydride ou d'éther glycollique (Fahlberg). Il fond à 78 degrés (Drechsel); à 100 degrés, il passe en quantité notable avec la vapeur d'eau. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; ce dernier n'en prend que fort peu à une solution aqueuse (Hölzer).

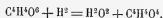
Soumis à la distillation sèche, à une température comprise entre 200 et 220 degrés, il donne dans le récipient un peu d'acide glycollique et une substance solide, incolore, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, ayant toutes les propriétés du dioxyméthylène de Butlerow (Krupsky); à 240 degrés, il se forme surtout du glycollide,  $C^2H^2O^4$ , accompagné d'un peu de trioxyméthylène; mais si on le chauffe seulement à 100 degrés, ou si on le traite à froid par l'acide sulfurique, il y a formation d'anhydride glycollique :



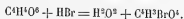
L'acide azotique l'oxyde et le change en acide oxalique :



Traité par les réducteurs, comme le zinc et l'acide sulfurique, il se transforme complètement en acide acétique (Claus). Il en est de même à 100 degrés avec l'acide iodhydrique :



Chauffé avec une solution saturée à froid d'acide bromhydrique, il se convertit en acide monobromacétique (Kékulé) :



Avec l'acide chlorhydrique, en solution aqueuse ou alcoolique, Fahlberg n'a obtenu ni acide chloracétique, ni éther monochloracétique.

## SELS.

L'acide glycollique doit donner avec les métaux deux séries de composés, les uns comparables aux véritables sels, les autres étant des alcoolates. Les premières combinaisons dégagent des quantités de chaleur qui assimilent l'acide

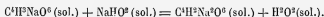
glycollique à un acide fort, comme l'indique le tableau suivant pour la formation des sels alcalins et alcalino-terreux dissous, l'expérience étant faite avec des liqueurs au demi-équivalent par litre, entre 8 et 10 degrés :

$C^4H^4O^6$ (étendu) + KO (étendu) dégage.....	13Cal,74
— + NaO — .....	13Cal,60
— + $AzH^3$ — .....	12Cal,23
— + BaO (1 équiv. = 6 lit.) dégage.....	13Cal,90
— + SrO (1 équiv. = 10 lit.) — .....	14Cal,00
— + CaO (1 équiv. = 25 lit.) — .....	13Cal,90

L'expérience démontre que les glycollates donnent toujours des nombres intermédiaires entre ceux qui correspondent aux acétates et aux oxalates. Exemple, avec la potasse :

	État dissous.	État solide.
Acide acétique.....	13Cal,30	21Cal,90
— glycollique.....	13Cal,74	26Cal,52
— oxalique.....	14Cal,30	29Cal,40

Aussi, les glycollates sont-ils des sels très stables, à la manière des acétates et des oxalates. Il n'en est pas de même des alcoolates qui dérivent de l'acide glycollique : ils ne dégagent que de faibles quantités de chaleur lors de leur formation et sont décomposables par l'eau. En passant à l'état de sel bibasique, le glycollate de sodium, par exemple, ne dégage que 0Cal,12 :



Les glycollates ont été étudiés par Schreiber, Heintz, Fahlberg, Drechsel, Hölzer, Liubavin, Forcrand.

Le *sel acide d'ammonium*,  $C^4H^3(AzH^4)O^6 + C^4H^4O^6$ , se prépare en évaporant une solution d'acide glycollique exactement saturée par l'ammoniaque (F.). Il cristallise en aiguilles fines, flexibles, rappelant l'aspect de l'amiante ; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillant (H.).

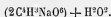
Le *sel neutre*,  $C^4H^3(AzH^4)O^6$ , se prépare en sursaturant à froid une solution très concentrée de l'acide par un courant de gaz ammoniac ; portée sous la cloche sulfurique, ou en présence de la chaux vive, la liqueur laisse déposer de grands cristaux incolores, très hygroscopiques, anhydres.

Le *glycollate de potassium*,  $C^4H^3KO^6 + Aq$ , se prépare directement avec la potasse. Il cristallise en aiguilles fines, rayonnées, devenant anhydres à 120 degrés (F.).

Le *glycollate acide de sodium*,  $C^4H^3NaO^6 + C^4H^4O^6$ , se prépare en ajoutant un équivalent d'acide à un équivalent de sel neutre dissous. A l'évaporation, il se dépose des aiguilles soyeuses, anhydres, très déliquescentes (F.).

Le *sel neutre*,  $C^4H^3NaO^6$ , qui s'obtient directement avec une lessive de soude, se dépose par le refroidissement d'une solution concentrée sous forme de prismes

orthorhombiques, tandis que les solutions froides et saturées abandonnent des lamelles micacées, brillantes, ayant pour formule :



Le *glycollate de sodium bibasique*,  $\text{C}^4\text{H}^2\text{Na}^2\text{O}^6 + 2\text{H}^2\text{O}^2$ , qui est à la fois un sel et un alcoolate, se prépare de la manière suivante : on dissout 100 parties de sel neutre et anhydre dans 120 parties d'eau tiède; après refroidissement, on ajoute une solution sirupeuse de soude caustique, soit deux équivalents pour un seul de sel neutre. En exposant le tout dans le vide sec, il se dépose au bout de huit à dix jours des cristaux incolores, qu'on recueille rapidement et qu'on dessèche à l'abri de l'air sur des plaques poreuses de porcelaine. Finalement, on obtient de petites aiguilles très déliquescentes. On a vu plus haut qu'un équivalent d'hydrate de soude solide, en s'unissant au glycollate neutre de soude anhydre, ne dégage qu'une quantité de chaleur négligeable. Au contraire, en présence d'une quantité d'eau suffisante pour que l'hydrate à deux molécules d'eau puisse se former, il y a un dégagement de chaleur égal à

$$+ 31\text{Cal},42 - 24\text{Cal},76 = 6\text{Cal},62,$$

ce qui explique comment le mélange des deux dissolutions dégage de la chaleur, alors que la chaleur de formation du composé, rapporté à l'état anhydre solide, est à peu près nulle ( $0\text{Cal},12$ ) (de Forcrand).

Le *glycollate de calcium*,  $\text{C}^4\text{H}^2\text{CaO}^6 + 2\text{H}^2\text{O}^2$ , perd facilement un équivalent d'eau sous la cloche sulfurique; il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. 1 partie exige 82 parties d'eau pour se dissoudre, à la température de 10 degrés (Debus); mais il en faut seulement 19 parties à 100 degrés (Fahlberg). D'après Perkin et Duppa, lorsqu'on le chauffe avec du perchlorure de phosphore, vers 120 degrés, il fournit du chlorure d'acétyle. A une température moins élevée, c'est le chlorure d'oxacétyle qui prend naissance (Fahlberg).

Le glycollate de calcium paraît pouvoir exister dans plusieurs états d'hydratation: il pourrait retenir deux équivalents d'eau (Fahlberg), trois équivalents (Schulze), quatre équivalents (Fittig), cinq équivalents (Crommydis).

Le *glycollate de strontium*,  $\text{C}^4\text{H}^2\text{SrO}^6 + 5\text{Aq.}$  est en aiguilles microscopiques, insolubles dans l'eau, solubles dans 29,9 parties d'eau à 19 degrés (S.).

Le *glycollate de baryum*,  $\text{C}^4\text{H}^2\text{BaO}^6$ , est un sel anhydre, cristallisant en prismes clinorhombiques, réunis en étoiles par une de leurs bases, le sommet resté libre portant de nombreuses modifications (F.).

Le *glycollate de magnésium*,  $\text{C}^4\text{H}^2\text{MgO}^6 + \text{H}^2\text{O}^2$ , est en aiguilles microscopiques, très fines. 1 partie de ce sel cristallisé exige 12,6 parties d'eau pour se dissoudre à 18 degrés.

Le *glycollate de zinc* cristallise également avec une molécule d'eau.

Le *glycollate de cuivre* se présente sous forme de petits cristaux bleus, transparents, solubles dans 134 parties d'eau (Fahlberg).

Le *glycollate neutre de plomb*,  $\text{C}^4\text{H}^2\text{PbO}^6$ , est en beaux cristaux transparents, monocliniques, solubles dans 31 parties d'eau. Il est anhydre.

Le *sel basique*,  $C^4H^3PbO^6 + PbO$ , se forme lorsqu'on traite le sel neutre par de l'eau en excès. L'acide acétique et l'acide oxalique lui enlèvent  $PbO$  et le sel neutre reste en dissolution.

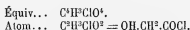
Le *glycollate de thallium*,  $C^4H^3TlO^6$ , cristallise en longues aiguilles anhydres, aciculaires (Fahlberg).

Le *glycollate d'argent*,  $C^4H^3AgO^6 + Aq$ , est sous forme de lamelles monocliniques (Naumann), peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool (Kékulé).

### Dérivés glycolliques.

La théorie des dérivés de l'acide glycollique a été exposée dans les généralités sur les acides-alcools monobasiques et monoalcooliques. Le plus remarquable est le *sucré de gélatine* ou *glycollamine*, acide-alcali qui résulte de la substitution de l'ammoniaque aux éléments de l'eau alcoolique (voy. t. VIII, *Alcalis organiques artificiels*, p. 217).

#### Chlorure glycollique.

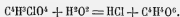


Le chlorure d'oxacétyle prend naissance lorsqu'on fait réagir à une température aussi basse que possible le perchlorure de phosphore sur le glycollate de calcium :

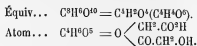


On peut aussi attaquer directement l'acide libre par le même réactif (Fahlberg).

Le chlorure glycollique n'a pas encore été préparé à l'état de pureté : il ne peut être distillé sans décomposition. Traité par l'eau, il reproduit ses générateurs :



#### Anhydride glycollique.



L'*anhydride glycollique* ou *oxyacétique* prend naissance lorsqu'on chauffe pendant longtemps au bain-marie l'acide glycollique ; Fahlberg le prépare en soumettant ce dernier, sous forme sirupeuse ou cristallisé, aux vapeurs d'anhydride sulfurique.

C'est une poudre blanche, mate, insoluble dans l'eau froide, l'alcool et l'éther. Bouilli avec de l'eau, il reproduit son générateur. Il fond à 128-130 degrés ;



mais ce point s'élève après plusieurs fusions, sans doute par suite de la formation de glycollide, qui ne fond qu'à 180 degrés. L'acide glycollique fondant à 78 degrés, on voit que la perte de chaque molécule d'eau élève le point de fusion de 50 degrés.

*Glycollide.*

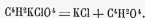
Équiv...  $C^4H^2O^4$ .

Atom...  $C^2H^2O^2=O \begin{matrix} \text{CH}^2 \\ | \\ \text{CO.} \end{matrix}$

Il a été préparé en 1854 par Dessaignes en chauffant l'acide tartronique à une température de 180 degrés :

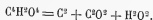


Heintz chauffe l'acide glycollique à 250-280 degrés. Kékulé soumet le chloracétate de potassium sec à une température de 110-120 degrés :



Pour le préparer à l'état de pureté, Norton et Tcherniak dissolvent du sodium dans quinze fois son poids d'alcool absolu et ajoutent au soluté une dissolution alcoolique concentrée d'acide chloracétique. Il se fait un précipité blanc, qu'on dessèche avec soin ; c'est du chloracétate de sodium pur et anhydre. Pour le transformer en glycollide, on le dessèche exactement à l'étuve, d'abord à 100 degrés, puis à 150 degrés, en ayant soin de l'établir sur de larges surfaces et de remuer de temps en temps. Après quarante-huit heures de chauffe, on pulvérise la masse et on l'épuise par l'eau bouillante, tant que les eaux de lavage précipitent par le nitrate d'argent ; on sèche le résidu à 200 degrés.

Le glycollide est alors sous forme d'une poudre blanche, légère, insipide, fusible à 220 degrés. Il est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude ; l'eau bouillante le convertit lentement en acide glycollique, tandis que l'ammoniaque le transforme en glycollamine. L'éthylamine le change immédiatement, même à zéro, en glycoléthylamine, identique avec le corps obtenu par Heintz en faisant réagir l'éthylamine sur l'éther glycollique ; avec l'aniline, il y a formation de glycolphénylamine. Chauffé avec de l'anhydride phosphorique et du sable sec pour modérer la réaction, le glycollide se scinde en eau, charbon et oxyde de carbone :



*Acide méthylglycollique.*

Équiv...  $C^6H^6O^6 = C^4H^2(C^2H^4O^2)(O^4)$ .

Atom...  $C^3H^3O^3 = CH^2O.CH^2.CO^2H$ .

Syn. — *Acide méthoxyglacétique.*

[Voy. *Éthers*, t. VII, 4<sup>e</sup> fasc., p. 710.]

*Acide éthylglycollique.*Équiv...  $C^2H^8O^6 = C^4H^2(C^4H^6O^2)(O^4).$ Atom...  $C^4H^8O^3 = C^2H^5O.CH^3.CO^2H.$ SYN. — *Acide éthoxylacétique.*[Voy. *Éthers*, t. VII, 4<sup>e</sup> fasc., p. 712.]Le *chlorure éthylglycollique*,  $C^8H^7ClO^4$ , en atomes :

a été préparé par Henry en attaquant l'acide libre par le protochlorure de phosphore.

Liquide bouillant à 127-128 degrés, ayant pour densité 1,145 à 1 degré.

*Acide trichloréthylglycollique.*Équiv...  $C^8H^5Cl^3O^6 = C^4H^2(C^4H^3Cl^3O^2)(O^4).$ Atom...  $C^4H^5Cl^3O^3 = CCl^3.CH^2O.CH^2.CO^2H.$ 

Il prend naissance, à côté de l'acide chloracétique, lorsqu'on chauffe l'alcool trichloréthylque avec une lessive de potasse de 1,25 :



On ajoute une lessive de soude en quantité suffisante pour que le liquide reste alcalin, même à chaud, et on précipite par l'acide chlorhydrique (Garzarolli).

Cet acide-éther cristallise dans l'eau chaude en lamelles rhomboïdales, fusibles à 69°,5. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante. C'est un acide fort, qui perd de l'eau par une ébullition prolongée et dont les sels se décomposent dans les mêmes conditions.

Le *sel de calcium*,  $C^8H^4CaCl^3O^6 + 3Aq$ , en atomes :



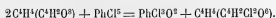
est en aiguilles brillantes, assez solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent*,  $C^8H^4AgCl^3O^6$ , cristallise en aiguilles fines, qui noircissent rapidement à l'air.

*Éthers dichloroglycolliques.*

Lorsqu'on fait réagir le perchlorure de phosphore sur les éthers oxaliques, on n'obtient pas directement les chlorures correspondants, mais bien des

composés intermédiaires, des éthers diglycolliques, formés d'après l'équation suivante :



L'éther méthylque,  $2\text{C}^2\text{H}^2(\text{C}^4\text{H}^2\text{Cl}^2\text{O}^6)$ , en atomes :



se prépare en chauffant à 130-135 degrés un mélange équimoléculaire de perchlorure de phosphore et d'oxalate de méthyle.

Liquide ayant pour densité 1,35911 à 20 degrés, passant à 180 degrés sous la pression normale et vers 72 degrés sous une pression de 12 millimètres.

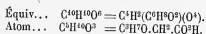
L'éther éthylique,  $2\text{C}^4\text{H}^4(\text{C}^4\text{H}^2\text{Cl}^2\text{O}^6)$ , a pour densité 1,2315 à 20 degrés et passe à 85 degrés sous une pression de 10 millimètres.

L'éther propylique normal,  $2\text{C}^6\text{H}^6(\text{C}^4\text{H}^2\text{Cl}^2\text{O}^6)$ , distille à 107 degrés sous la pression de 10 millimètres ; sa densité à 20 degrés est de 1,152255.

L'éther diisobutylique,  $2\text{C}^8\text{H}^8(\text{C}^4\text{H}^2\text{Cl}^2\text{O}^6)$ , passe à 128 degrés sous la pression de 14 millimètres ; sa densité est de 1,09482 à 20 degrés.

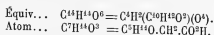
L'éther diamylique,  $2\text{C}^{10}\text{H}^{10}(\text{C}^4\text{H}^2\text{Cl}^2\text{O}^6)$ , a pour densité 1,0804 à 200 degrés et distille à 157 degrés sous la pression de 14 millimètres (Anschütz).

#### Acide propylglycollique.



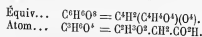
[Voy. *Éthers*, t. VII, 4<sup>e</sup> fasc., p. 713.]

#### Acide amyglycollique.



[Voy. *Éthers*, t. VII, 4<sup>e</sup> fasc., p. 713.]

#### Acide acétoglycollique.



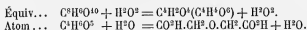
Acide glycollique substitué, obtenu par Senff en chauffant l'acide glycollique vers 160 degrés avec de l'anhydride acétique.

Il est en petits cristaux prismatiques, peu solubles dans l'alcool, très solubles

dans l'eau. Chauffé avec de la chaux caustique, il donne un mélange d'acétate et de glycollate de calcium.

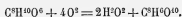
Le sel de baryum est gommeux et incristallisable.

## ACIDE DIGLYCOLLIQUE.



SYN. — *Acide paramalique de Heintz.*

Il a été trouvé en 1861 par Heintz, comme produit accessoire, dans la préparation de l'acide glycollique au moyen de l'acide monochloracétique. Wurtz l'a préparé régulièrement, en 1863, en oxydant l'alcool diéthylénique avec l'acide azotique ou la mousse de platine :



On l'obtient encore :

En chauffant l'acide glycollique à 200-240 degrés; mais il ne s'en forme qu'une petite quantité (Heintz);

En faisant bouillir l'acide monochloracétique avec de l'eau et des bases insolubles, comme la magnésie et l'oxyde de plomb; il est alors accompagné d'acide glycollique, tandis que ce dernier seul prend naissance avec l'alumine, l'oxyde d'étain, l'oxyde de zinc;

En attaquant le même acide chloré par la chaux caustique, l'hydrate de baryum ou de strontium (Heintz).

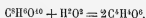
Pour le préparer, Wurtz mélange l'alcool diéthylénique avec un excès d'acide azotique, d'une densité de 1,44, puis chauffe doucement le tout dans un grand ballon, tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes. A l'évaporation, il reste une masse cristalline, mélange d'acides diglycollique, glycollique et oxalique; on la dissout dans une grande quantité d'eau, on sature par un lait de chaux, et on filtre bouillant : l'oxalate reste sur le filtre, tandis que le diglycollate calcique, peu soluble dans l'eau froide, cristallise par le refroidissement, le glycollate restant dans les eaux mères; après une nouvelle cristallisation, le diglycollate est dissous dans la plus petite quantité possible d'eau bouillante, et le soluté est précipité par le nitrate d'argent. Le précipité blanc, qui augmente par le refroidissement, est lavé à l'eau froide, délayé dans l'eau, puis décomposé par l'hydrogène sulfuré; on filtre, et on évapore la liqueur filtrée sous la cloche sulfurique.

On peut aussi faire bouillir, pendant dix heures, 1 partie d'acide monochloracétique, 3 parties de chlorure de calcium, 10 parties d'eau et de la chaux en excès; on précipite la liqueur filtrée par l'azotate de cuivre, et on décompose le précipité par l'hydrogène sulfuré (Schreiber).

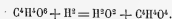
A l'état de pureté, l'acide diglycollique est sous forme d'un prisme droit rhomboïdal de 107°,36, tronqué sur ses angles aigus par une face tangente 3<sup>4</sup> et par

une face  $e^4$ , qui fait avec les faces du prisme un angle de  $69^{\circ} 58'$ ; le plan des axes optiques est parallèle à la partie diagonale de la base du prisme (Friedel). Ces cristaux, qui fondent à  $148$  degrés, sont assez volumineux, et leurs faces sont un peu ternes. Ils sont très solubles dans l'eau, qui en dissout environ les deux tiers de son poids à  $15$  degrés; ils sont également solubles dans l'alcool. Ils sont efflorescents et possèdent une saveur acide très franche. Exposés dans le vide ou chauffés à  $100$  degrés, ils perdent leur molécule d'eau de cristallisation. A une température plus élevée, ils se décomposent en acide glycollique, trioxyméthylène, oxyde de carbone et acide carbonique (Heintz).

Chauffé à  $120$  degrés avec de l'acide chlorhydrique fumant, l'acide diglycollique se transforme en acide glycollique :



Avec l'acide iodhydrique, il y a d'abord formation d'acide glycollique, puis celui-ci est ramené par réduction à l'état d'acide acétique :



Le perchlorure de phosphore engendre du chlorure chloracétique.

Suivant Wurtz, l'acide diglycollique possède quelques propriétés qui rappellent celles de son isomère, l'acide malique; abandonnée à l'air, sa solution aqueuse se couvre de moisissures.

Avec la potasse fondante, on obtient à chaud les acides acétique et oxalique :



#### DIGLYCOLLATES.

L'acide diglycollique se comporte comme un acide bibasique. Les sels neutres cristallisent difficilement; ils sont solubles dans l'eau et non dans l'alcool; par contre, les sels acides cristallisent bien et sont peu solubles dans l'eau.

Le sel d'ammonium,  $C^8H^5(AzH^4)O^{10}$ , cristallise en prismes monocliniques; 100 parties d'eau en dissolvent 3,26 à 16 degrés (Heintz).

Le diglycollate acide de potassium,  $C^8H^5KO^{10}$ , se prépare en saturant à demi une dissolution d'acide diglycollique par du carbonate de potassium. Par concentration, il se dépose de petits cristaux anhydres, inaltérables à l'air, cristallisant en prismes rhombiques (Heintz); chauffés graduellement, ils noircissent et répandent l'odeur du sucre caramélisé (Wurtz).

Le sel de sodium,  $C^8H^5NaO^{10}$ , cristallise en fines tablettes (H.).

Le sel double de potassium et de sodium,  $C^8H^4KNaO^{10} + 2H^2O^2$ , est cristallin, insoluble dans l'alcool (H.).

Le sel de lithium,  $C^8H^4LiO^{10} + 5H^2O^2$ , est soluble dans 2,2 parties d'eau, à la température de  $18^{\circ},5$  (S.).

Le sel de calcium,  $C^8H^4Ca^2O^{10} + 6H^2O^2$ , cristallise en aiguilles brillantes, à peine solubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante. A 160 degrés, il perd 22 pour 100 d'eau; à 160-180 degrés, il perd encore 19,6 pour 100 d'eau, soit en tout six molécules d'eau. Chauffé avec sept à huit fois son poids d'acide sulfurique concentré, il donne de l'oxyde de carbone et du trioxyméthylène (H.).

Le sel de magnésium a également pour formule  $C^8H^4Mg^2O^{10} + 6H^2O^2$ .

Le sel de strontium cristallise tantôt avec une molécule, tantôt avec quatre molécules d'eau (S.).

Le sel de baryum,  $C^8H^4Ba^2O^{10} + H^2O^2$ , est fort peu soluble, car il exige environ 500 parties d'eau bouillante pour se dissoudre.

Le diglycollate neutre de zinc,  $C^8H^4Zn^2O^{10}$ , se dépose à froid avec quatre molécules d'eau. Il cristallise alors en prismes rhombiques ou en lamelles (H.).

Le diglycollate de cuivre,  $C^8H^4Cu^2O^{10}$ , est sous forme d'une poudre bleuâtre, fort peu soluble dans l'eau.

Le sel de plomb,  $C^8H^4Pb^2O^{10}$ , est une poudre cristalline, également fort peu soluble.

Le diglycollate d'argent,  $C^8H^4Ag^2O^{10}$ , préparé par double décomposition, est une poudre grenue, insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, se colorant lentement à la lumière (W.). Traité par l'iodure d'éthyle, il donne l'éther diéthylique :



en atomes :



## BIBLIOGRAPHIE

### DE L'ACIDE GLYCOLLIQUE ET DE SES DÉRIVÉS.

- BERTHELOT. — Synthèses par le perchlorure d'acétylène. *Ann. chim. et phys.*, XIX, 436.  
 BÖTTINGER. — Sels de calcium. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, CXCVIII, 210.  
 BROCKHOFF. — Acide éthyglycollique. *Jahr. der Chem.*, 317 (1873).  
 CARIUS. — Glycollate de calcium. *Soc. chim.*, XXII, 278.  
 CAZENÈVE. — Décomposition de l'acétate de cuivre. *Compt. rend.*, LXXXIX, 525.  
 CLÉZ. — Acide bromolactique. *Compt. rend.*, LXXXIV, 364.  
 CROMMYDIS. — Préparation de l'acide glycollique. *Soc. chim.*, XXVI, 3.  
 DEBUS. — Action de l'amalgame de sodium sur l'éther acétique. *Soc. chim.*, XX, 189.  
 DESSAIGNES. — Action de la chaleur sur l'acide tartronique. *Compt. rend.*, XXXVIII, 44.  
 DRECHSEL. — Remarques sur l'acide glycollique. *Soc. chim.*, I, 141. Sels, *ibid.*, 142.  
 DUPPA et PERKIN. — Action du perchlorure de phosphore sur l'acide glycollique. *Soc. chim.*, XXI, 77.  
 ERLÉNMEYER. — Acide glycollique dans le règne végétal. *Soc. chim.*, VII, 514.  
 FAHLBERG. — Eaux mères du fulminate. *Soc. chim.*, XXI, 95. Anhydride et sels, *ibid.*, 76.  
 Action de  $PhCl^2$ , 77.  
 FITTIG. — Glycollate de calcium. *Journ. für prakt. Chem.* [2], X, 271.  
 FITTIG et THOMSON. — Préparation de l'acide glycollique. *Soc. chim.*, XXVIII, 79.  
 FORCRAND. — Réactions thermiques des glycollates. *Soc. chim.*, XXXIX, 309.  
 — Glycollide et acide glycollique. *Soc. chim.*, XL, 57. Glycollate bibasique de soude, *ibid.*, 105.  
 GAL. — Acide bromacétique. *Soc. chim.*, t. VII, 329.

- GORUP. — Présence de l'acide glycollique dans le règne végétal. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXI, 229.
- GARZAROLLI. — Acide trichloréthylglycollique. *Liebig's Ann. der Chem.*, CCX, 71.
- HANRIOT. — Décomposition pyrogénée du glycollate de calcium. *Soc. chim.*, XLV, 80.
- HEINTZ. — Préparation de l'acide glycollique. *Rép. de chim. pure*, V, 330 (1863).
- Acide diglycollique. *Soc. chim.*, III, 195. Acides glycollamidiques, *ibid.*, V, 379. Acides diglycollamidiques, *ibid.*, VI, 229. Distillation des glycollates, VII, 515.
- HENNINGER. — Cristallisation de l'acide glycollique. *Deuts. chem. Gesells.*, XXI, 2956.
- HENRY. — Chlorure éthylglycollique. *Deuts. chem. Gesells.*, II, 276.
- Nitrile glycollique et synthèse directe de l'acide glycollique. *Soc. chim.* [3], IV, 402.
- HOFFMANN et KÉKULÉ. — Formation de l'acide glycollique. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, CIV, 286.
- HÜLZER. — Préparation de l'acide glycollique. *Deuts. chem. Gesells.*, XVI, 2955.
- AZUKOWITSCH. — Sels calciques. *Jahresb. der Chem.*, 359 (1864).
- KÉKULÉ. — Action de l'acide bromhydrique sur l'acide glycollique. *Soc. chim.*, II, 371.
- KILIANI. — Préparation de l'acide glycollique par le sucre. *Soc. chim.*, XXXVI, 375.
- KRUPSKY. — Distillation de l'acide glycollique. *Soc. chim.*, XI, 375.
- LIUBAVIN. — Glycollate de calcium. *Journ. der russ. chem. Gesells.*, XIV, 287.
- NAUMANN. — Glycollate d'argent. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXIX, 278.
- NORTON et TSCHERNIAK. — Recherches sur le glycollide. *Soc. chim.*, XXX, 102.
- SCHREINER. — Glycollate d'argent, éthers glycolliques. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXCVII, 21.
- SCHULZE. — Acide oxonique. *Soc. chim.*, 208 (1863).
- SEMPF. — Sur les acides glycolliques substitués. *Soc. chim.*, XXXVII, 405.
- SOKOLOV et STRECKER. — Découverte de l'acide glycollique. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXX, 34.
- WURTZ. — Oxydation du glycol. *Compt. rend.*, XLIV, 1306 (1857).
- Acide diglycollique. *Ann. chim. et phys.* [3], LXIX, 344.

## II

## ACIDES LACTIQUES

(ACIDES OXYPROPIONIQUES).

Équiv...  $C^3H^6O^6$ .Atom...  $C^3H^6O^3$ .

On a décrit quatre acides lactiques ou oxypropioniques :

- 1° L'acide lactique ordinaire ou acide éthylidène-lactique inactif;
- 2° L'acide lactique actif ou acide éthylidène-lactique actif;
- 3° L'acide éthylène-lactique;
- 4° L'acide hydracrylique.

D'après des recherches récentes, le troisième serait identique avec le quatrième; mais il y a toujours quatre acides lactiques isomériques : l'inactif, le droit et le gauche, l'acide hydracrylique.

## I

## ACIDE LACTIQUE ORDINAIRE.

Équiv...  $C^6H^6O^6 = C^6H^4(H^2O^2)(O^4)$ .Atom...  $C^3H^6O^3 = CH^3.CH(OH).CO^2H$ .

SYN. — *Acide lactique de fermentation*. — *Acide éthylidène-lactique inactif*. — *Acide  $\alpha$ -oxypropionique*.

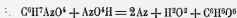
L'acide lactique ordinaire a été découvert par Scheele en 1780, dans le petit-lait aigri. Sa composition a été établie par Berzelius, Mitscherlich, Liebig; sa synthèse a été faite par Strecker, puis par Wislicenus. Il a été étudié par un grand nombre de chimistes, notamment par Boutron et Fremy, Debus, Erlenmeyer, Fitz, Pasteur, Pelouze, Wislicenus, Wurtz.

Smith et Buchanan l'ont rencontré dans l'opium; Beythien, Parcus et Tollens ont signalé sa présence dans les mélasses.

Il se forme dans plusieurs circonstances :

1° Dans la fermentation lactique des glucoses, ainsi que des matières sucrées susceptibles d'en fournir, comme le sucre de lait et le sucre de canne (Boutron et Fremy);

2° Lorsqu'on attaque l'alanine par l'acide azoteux (Strecker) :

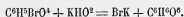




3° Par l'oxydation du glycol isopropylénique, dérivé du bromure de propylène (Wurtz) :

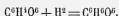


4° En faisant bouillir avec les alcalis l'acide  $\alpha$ -chloropropionique ou l'acide  $\alpha$ -bromopropionique (Friedel et Machuca; Wurtz) :



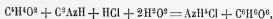
L'acide  $\alpha$ -bromopropionique se convertit directement en acide lactique ordinaire lorsqu'on le fait bouillir pendant longtemps avec dix fois son poids d'eau (Thomson);

5° En hydrogénant l'acide pyruvique par l'amalgame de sodium, l'acide iodhydrique (Wislicenus) ou simplement le zinc (Debus) :

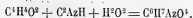


On peut encore traiter le même corps par l'acide cyanhydrique concentré, en présence d'un peu d'acide chlorhydrique (Bötttinger);

6° En abandonnant à froid, pendant un mois, un mélange d'aldéhyde éthylique, d'acide cyanhydrique et d'acide chlorhydrique (Wislicenus) :

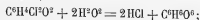


ou en combinant directement l'aldéhyde avec l'acide cyanhydrique :



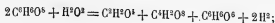
ce qui fournit l'alanine; qu'on décompose par l'acide azoteux, comme il a été dit plus haut (Maxwell Simpson et Gautier);

7° Lorsqu'on attaque, à 200 degrés, l'acétone bichloré par vingt fois son volume d'eau (Linneemann et Zota) :



8° En faisant bouillir le sucre de raisin avec une lessive de soude (Hoppe-Seyler); en chauffant à 40 degrés le sucre de lait avec une solution de potasse (Nenki et Sieber); ou en attaquant à 150 degrés le sucre de canne par l'hydrate de baryum (Schützenberger); en décomposant le lévulose par les alcalis caustiques ou la baryte (Sorokine); ou, encore, en faisant agir l'hydrate de calcium sur le sucre interverti, la réaction commençant déjà à froid (Kiliani), sur le saccharose à l'ébullition (Beythien, Parcus et Tollens); la strontiane sur le raffinose, etc.;

9° Dans la réaction de la potasse sur l'acide glycérique, il y a formation d'acides formique, oxalique et lactique (Debus) :



10° Lorsqu'on soumet la glycérine à l'action de la potasse fondante (Herter);

11° Lorsqu'on chauffe pendant quelques jours avec de l'acide sulfurique dilué le méthylétane de Bütlerow,  $C^{12}H^{10}O^{10}$ , dérivé de l'oxyméthylène (Tollens) :



et avec l'acide chlorhydrique, dans les mêmes conditions, il se forme de l'acide dilactique (Tollens).

#### PRÉPARATION.

Pour préparer l'acide lactique, on dissout dans 100 parties d'eau 10 parties de sucre ou de glucose, on ajoute 1 partie de fromage et 10 parties de craie en poudre, puis on abandonne le tout à une température de 30-35 degrés, en agi-

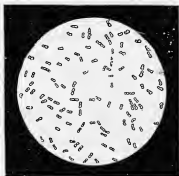


FIG. 97.

tant de temps en temps (Boutron et Fremy). Sous l'influence du ferment lactique, le glucose se transforme en acide lactique par un simple dédoublement moléculaire :



Le carbonate calcique sature, à mesure de sa formation, l'acide lactique qui se dépose peu à peu à l'état de lactate de chaux; on recueille ce sel, on le comprime fortement, et on le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante; on le dissout dans l'eau bouillante et on le décompose par la quantité théorique d'acide sulfurique dilué; après filtration et concentration en consistance sirupeuse, on agite le liquide avec de l'éther, qui s'empare de l'acide et l'abandonne à l'évaporation. Il est bon de le transformer en lactate de zinc, qu'on purifie par cristallisation et qu'on décompose ensuite par l'hydrogène sulfuré.

Bensch conseille de dissoudre dans 3 parties d'eau 6 parties de sucre de canne et  $\frac{1}{144}$  d'acide tartrique; d'ajouter, après deux jours, 8 parties de lait aigri et 2,5 parties de carbonate de zinc. On abandonne le mélange à lui-même

pendant huit à dix jours, en agitant de temps en temps, à une température de 40-50 degrés. On fait bouillir, on filtre et on purifie par cristallisation le lactate de zinc qui s'est déposé; on décompose ce sel par l'hydrogène sulfuré, on concentre en sirop et on agite avec de l'éther pour séparer quelques produits étrangers, notamment de la mannite.

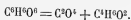
Kiliani chauffe à 50 degrés, pendant trois heures, une solution de 500 grammes de sucre de canne dans 250 centilitres d'eau acidulée avec 10 centilitres d'acide sulfurique (3 parties  $\text{S}^2\text{H}^2\text{O}^8$  et 4 parties d'eau); après refroidissement, on ajoute avec précaution, et par petites parties, 400 centilitres d'une lessive de soude (1 partie de soude caustique et 1 partie d'eau), puis on chauffe à 60-70 degrés, jusqu'à ce que la liqueur de Fehling ne soit plus réduite. Après ce refroidissement, on neutralise exactement par l'acide sulfurique dilué (3 parties d'acide pour 4 parties d'eau); on sépare par le repos la majeure partie du sulfate de sodium et on précipite le reste par l'alcool fort. La solution étant divisée en deux parties, on sature à chaud la première partie par le carbonate de zinc, on filtre et on ajoute la deuxième partie: par le refroidissement, il se dépose du lactate de zinc, qui est pur après une seule cristallisation. Le rendement est de 35 à 40 pour 100 du sucre employé.

#### PROPRIÉTÉS.

L'acide lactique est un liquide sirupeux, ayant pour densité 1,2485 à 15 degrés (Mendelejew); il ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant à —24 degrés. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, moins soluble dans l'éther. Lorsqu'on le chauffe graduellement, il commence à perdre de l'eau dès 100 degrés et même au-dessous; maintenu pendant quelque temps à une température de 130 degrés, il se transforme peu à peu en un premier produit de déshydratation, l'*acide dilactique*,  $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^{10}$ , ou *lactyllactique*, qui est l'éther lactique de l'acide lactique envisagé comme alcool:



Au voisinage de 150 degrés, il passe un anhydride cristallin, le *lactide*,  $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{O}^8$ , accompagné d'un peu d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'aldéhyde. Chauffé en présence d'un excès de chaux, il fournit de l'acétone et une assez forte proportion d'alcool, accompagné d'acide carbonique (Hanriot):



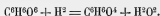
A 130 degrés, l'acide sulfurique étendu le dédouble en aldéhyde et en acide formique (Erlenmeyer):



Avec 5 à 6 parties d'acide sulfurique concentré, il n'y a pas formation

d'oxyde de carbone (Pelouze); l'acide fumant donne à chaud de l'acide méthane-disulfonique.

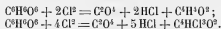
Traité par l'acide iodhydrique, à 100 degrés, il se transforme en acide propionique (Lautemann) :



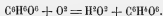
Les oxydants l'attaquent aisément, avec formation d'acide pyruvique,  $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^6$ , qui est l'acide aldéhyde correspondant, puis d'acides acétique, formique et oxalique. C'est ainsi qu'on obtient avec l'acide chromique de l'acide acétique et de l'acide carbonique (Dossios) :



Un mélange de peroxyde de manganèse ou de bioxyde de plomb et d'acide sulfurique donne de l'acide carbonique et de l'aldéhyde (Liebig); tandis que le bioxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique fournissent de l'aldéhyde et du chloral (Städeler) :

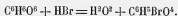


Traité par l'iode et les alcalis, l'acide lactique engendre de l'iodoforme. L'acide nitrique l'oxyde et le change en acide oxalique. Enfin, avec le permanganate, l'oxydation est plus régulière et on obtient de l'acide pyruvique :



L'oxygène électrolytique tend à produire de l'acide carbonique et de l'aldéhyde. C'est ce qui a lieu, par exemple, lorsqu'on électrolyse une solution concentrée de lactate de potassium (Kolbe).

Tandis que le brome détruit complètement à 100 degrés l'acide lactique l'acide bromhydrique engendre de l'acide bromopropionique :



Traité par le perchlorure de phosphore, le lactate de calcium donne le chlorure chloropropionique. Le même sel, au contact de matières azotées en décomposition, donne du butyrate de calcium, alors que certaines productions cryptogamiques déterminent la formation d'acide propionique, d'acide acétique et parfois d'acide valérianique normal (Fitz). Dès l'année 1854, Strecker avait observé la fermentation propionique du lactate de calcium, réduction qui s'opère sous l'influence d'un ferment propionique (Fitz).

## LACTATES.

Les lactates proprement dits sont des sels monobasiques, solubles dans l'eau. Ils ont été étudiés par plusieurs chimistes, notamment par Engelhardt, Strecker, Wislicenus.

Les relations thermiques de l'acide lactique avec les bases ont été déterminées par Berthelot. Un équivalent d'acide pur (90 grammes) étant dissous dans 2 litres d'eau, une partie de la liqueur, mêlée avec une solution contenant un demi-équivalent de soude par litre, a donné les résultats suivants :

$C^6H^6O^6 + n Aq + \frac{1}{2} (NaO + Aq)$ .....	+ 6Cal,81
$+ \frac{1}{2} (NaO + Aq)$ .....	+ 6Cal,52
Soit pour des équivalents égaux.....	+ 13Cal,33
Dans une autre expérience, on a obtenu.....	+ 13Cal,44

Il résulte de là que l'acide lactique est un acide très énergique, qui se comporte vis-à-vis des bases à la manière des acides minéraux énergiques, comme les acides chlorhydrique, azotique, acétique, etc. Mais au point de vue thermique, il se comporte également comme un alcool. En effet, l'addition d'un équivalent de  $(NaO + Aq)$  au lactate neutre précédent dégage de la chaleur :

$$+ 0Cal,21.$$

Cette dernière solution, étendue de cinq volumes d'eau, absorbe environ  $0C^{21},7$ . Le caractère alcoolique se manifeste donc ici par un léger dégagement de chaleur avec deux équivalents de base, même en présence de  $300H^2O^2$ . L'acide lactique se comporte ici comme l'alcool ordinaire, c'est-à-dire que les lactates bibasiques sont très instables, l'addition de l'eau en proportion notable provoquant leur destruction presque complètement.

Le *lactate d'ammonium* est un sel mal défini, incristallisable, laissant aisément dégager de l'ammoniaque (Engelhardt et Maddrell).

Le *lactate sodique*,  $C^6H^5NaO^6$ , est amorphe, déliquescent, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Chauffé vers 130-150 degrés, il s'unit au sodium pour engendrer un sel bibasique,  $C^6H^4Na^2O^6$ , corps soluble dans l'alcool, déliquescent, que l'eau décompose, à la manière des alcoolates. Ce sel desséché, dissous dans l'alcool, abandonne lentement un sel cristallisé, qui se recouvre d'une masse dure, incolore, transparente, devenant humide à l'air (Berzelius).

Le *lactate de chaux*,  $C^6H^5CaO^6 + 5Aq$ , se présente sous forme de petites aiguilles blanches groupées en mamelons. Il se dissout dans 9,5 parties d'eau froide ; il est beaucoup plus soluble à chaud, mais il est insoluble dans l'alcool froid. Sa solution aqueuse et concentrée, faite à chaud, puis refroidie, ne dépose

pas immédiatement tout le sel correspondant à l'abaissement de température : l'excès ne se dépose que peu à peu et très lentement. Le lactate de zinc présente le même phénomène de sursaturation (de Coppet). Il perd à 100 degrés son eau de cristallisation ; chauffé vers 250 degrés, il se transforme en une masse blanche, demi-fondue, boursouflée, constituant du dilactate de chaux (Wurtz et Friedel), sel beaucoup moins soluble dans l'alcool que son générateur, dont il peut être considéré comme un anhydride. A une température plus élevée, il se décompose en donnant de l'acide carbonique, de l'acétone, de l'alcool, des carbures éthyléniques, etc. (Gossin, Hanriot). Il forme des sels doubles avec ceux de potassium, de sodium, avec le chlorure de calcium, etc. (Strecker). Exemples :



Böttiger admet l'existence d'un sel calcique ayant pour formule :



susceptible de cristalliser en longues aiguilles, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Un sel de baryum, cristallin, a pour formule :



Le sel de strontium,  $\text{C}^6\text{H}^5\text{SrO}^6$ , cristallise avec trois équivalents d'eau.

Suivant H. Meyer, lorsqu'on fait bouillir l'acide lactique avec du carbonate de baryum et qu'on filtre, on obtient par concentration un liquide sirupeux, neutre, incolore, qui ne laisse déposer qu'après quelques semaines de petites masses grenues, ayant pour composition :



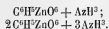
Ce sel fond à 100 degrés, perd de l'eau et conserve encore un équivalent d'eau de cristallisation à 130 degrés.

Le lactate d'aluminium,  $\text{Al}^3(\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^6)^3$ , se prépare en traitant le sel précédent, dissous dans l'eau, par le sulfate d'aluminium. Par concentration, la liqueur filtrée abandonne une masse solide, qui cristallise en octaèdres tricliniques par l'évaporation lente d'une solution alcoolique additionnée d'un peu d'éther. En neutralisant par la soude une solution de ce sel, la liqueur concentrée fournit de beaux prismes qui retiennent cinq équivalents d'eau. C'est un lactate d'aluminium et de sodium perdant deux molécules d'eau dans le vide, à une température de 100 degrés (H. Meyer).

Le sel de magnésie,  $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgO}^6 + 3\text{Aq}$ , se dissout dans 28 parties d'eau froide et dans 6 parties d'eau bouillante. A l'évaporation lente, il se dépose sous forme de cristaux grenus (Scheele).

Le lactate de zinc,  $\text{C}^6\text{H}^5\text{ZnO}^6 + 3\text{Aq}$ , cristallise en aiguilles ou en lamelles

brillantes, solubles dans 58,7 parties d'eau froide et dans 6 parties d'eau bouillante. A 10 degrés, il exige 55,97 parties d'eau pour se dissoudre (Wislicenus), 53 parties à 15 degrés (Strecker). Il est insoluble dans l'alcool. Suivant Klimenko, lorsqu'on le traite par ce liquide, il se transforme partiellement en un sel amorphe, déliquescent, ne retenant plus qu'un équivalent d'eau, mais susceptible de reproduire son générateur dans l'air humide. Lutschak a obtenu avec l'ammoniaque les combinaisons suivantes :



Strecker a préparé un sel double de zinc et de sodium :



Le *lactate de cadmium*,  $\text{C}^6\text{H}^5\text{CdO}^6$ , est soluble dans 10 parties d'eau froide et dans 8 parties d'eau bouillante (Engelhardt et Maddrell).

Le *lactate de mercure*,  $\text{C}^6\text{H}^5\text{HgO}^6$ , obtenu en faisant bouillir une solution aqueuse d'acide lactique avec de l'oxide mercurique, cristallise en prismes qui sont très solubles dans l'eau (Brüning).

Le *lactate de plomb*,  $\text{C}^6\text{H}^5\text{PbO}^6$ , est un sel gommeux, très soluble dans l'eau.

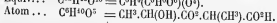
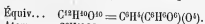
Le *lactate de cuivre*,  $\text{C}^6\text{H}^5\text{CuO}^6 + \text{H}^2\text{O}^2$ , forme de beaux prismes rhomboïdaux obliques, bleus, efflorescents. Il se dissout dans 6 parties d'eau froide, 2,2 parties seulement d'eau bouillante ; il exige 115 parties d'alcool froid et 26 parties d'alcool bouillant. Chauffé un peu au-dessus de 200 degrés, il se scinde en acide carbonique, lactide et aldéhyde (Engelhardt).

Le *lactate de fer*,  $\text{C}^6\text{H}^5\text{FeO}^6 + 3\text{Aq}$ , s'obtient par double décomposition avec le lactate de chaux et le sulfate de protoxyde de fer ; la liqueur filtrée est précipitée par l'alcool. Il est soluble dans 48 parties d'eau froide et dans 12 parties d'eau bouillante. Ce sel est employé en médecine.

Le *lactate d'argent*,  $\text{C}^6\text{H}^5\text{AgO}^6 + \text{H}^2\text{O}^2$ , cristallise en aiguilles. Il se dissout dans 20 parties d'eau froide ; il est à peine soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant ; à 100 degrés, il perd seulement la moitié de son eau de cristallisation (Klimenko).

## DÉRIVÉS LACTIQUES.

### Anhydride lactique.



SYN. — *Acide dilactique*. — *Acide lactyllactique*.

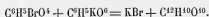
Ce composé remarquable, qu'on peut envisager comme l'éther lactique de l'acide lactique fonctionnant comme alcool, a été découvert par Pelouze.

Lorsqu'on chauffe graduellement l'acide lactique pur, il commence par acquérir une plus grande fluidité, se colore peu à peu, puis fournit du gaz inflammable, de l'acide acétique et une matière blanche concrète, le lactide, que l'alcool bouillant dissout et laisse déposer sous forme de tables rhomboïdales d'une blancheur éclatante. Mais, si l'on chauffe seulement à 130-140 degrés, c'est le premier anhydride qui prend naissance :



Suivant Wislicenus, lorsqu'on maintient l'acide lactique pendant cinq mois sous la cloche sulfurique, il y a déshydratation partielle et le phénomène se produit déjà avant que toute l'eau simplement mélangée ait été éliminée.

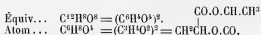
En sa qualité d'acide-éther, l'anhydride lactique peut se préparer par double décomposition : il suffit de faire réagir à 100-120 degrés l'acide bromopropionique sur le lactate de potassium :



En reprenant le produit de la réaction par l'éther et en faisant passer dans celui-ci un courant de gaz ammoniac, il se dépose du lactate d'ammoniaque et il reste du lactamide en dissolution (Brüggen). Wislicenus, qui a étudié l'action de l'ammoniaque sur l'acide lactique anhydre, a obtenu les mêmes résultats.

L'anhydride lactique se présente sous forme d'une masse amorphe, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Vers 250 degrés, il se décompose en acide carbonique, oxyde de carbone, aldéhyde, lactide et acide citraconique (Engelhardt).

### *Lactide.*



Il a été obtenu en 1833 par Gay-Lussac et Pelouze dans la distillation sèche de l'acide lactique pur. Il se produit d'abord de l'acide dilactique, qui perd ensuite de l'eau à une température supérieure à 240 degrés (Engelhardt). Il se dépose en partie dans le col de la cornue, en partie dans le récipient, à l'état cristallin ; on le purifie par des cristallisations dans l'alcool chaud, qui l'abandonne en grande partie par le refroidissement. L'évaporation de la liqueur alcoolique en fournit encore une certaine quantité. Wislicenus le prépare en faisant passer un courant d'air sec sur l'acide lactique chauffé à 150 degrés. Friedel conseille de distiller rapidement de l'acide lactique très pur, en ayant soin de séparer les premières liqueurs aqueuses qui renferment de l'acide lactique.

Le lactide cristallise en lamelles monocliniques, inodores, fusibles à 107 degrés (Pelouze), à 124°, 5 (Wislicenus). Il bout à 255 degrés sous la pression de 757 mil-



limètres (Henry), en répandant des vapeurs blanches et irritantes ; ces vapeurs, qui sont inflammables et brûlent avec une flamme bleue, se condensent sur un corps froid en cristaux semblables à ceux qui les ont produites. Si l'opération est bien conduite, il ne reste aucun résidu dans la cornue.

Le lactide ne se dissout que lentement dans l'eau ; à l'évaporation, le soluté ne laisse comme résidu que de l'acide lactique sirupeux ; il est également peu soluble à froid dans l'alcool.

Le gaz ammoniac s'y combine pour former du lactamide :



Avec l'éthylamine, on obtient le lactéthylamine,  $\text{C}^{10}\text{H}^{44}\text{AzO}^4$  (Wurtz et Friedel). Il se combine directement, vers 170 degrés, avec le lactate diéthylique pour engendrer le trilactate diéthylique,  $\text{C}^{26}\text{H}^{52}\text{O}^{44}$ .

De même que les autres anhydrides diatomiques, le lactide donne avec le peroxyde de baryum hydraté une solution oxydante énergique, capable de décolorer l'indigo, de dégager du chlore de l'acide chlorhydrique, d'oxyder les protosels de fer et de manganèse (Brodie).

#### *Chlorure lactique.*

Équiv...  $\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl}^2\text{O}^2.$

Atom...  $\text{C}^3\text{H}^4\text{Cl}^2\text{O}.$

SYN. — *Chlorure de lactyle.*

Ce dérivé, qui résulte de l'action des chlorures de phosphore sur l'acide lactique, ne peut être distillé sans décomposition. C'est à la fois un chlorure acide et un éther chlorhydrique :



Il est d'ailleurs identique avec l'un des chlorures propioniques chlorés.

#### *Acide méthyllactique.*

Équiv...  $\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^6 = \text{C}^6\text{H}^4(\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^2)(\text{O}^4).$

Atom...  $\text{C}^4\text{H}^5\text{O}^3 = \text{CH}^3.\text{CH}(\text{OCH}^3).\text{CO}^2\text{H}.$

SYN. — *Acide méthoxylpropionique.*

On obtient l'éther correspondant en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le lactate de sodium,  $\text{C}^6\text{H}^4\text{Na}^2\text{O}^6$  (Wislicenus).

L'acide libre est un liquide sirupeux, volatilisable dans la vapeur d'eau.

Le sel d'argent, qui est soluble dans l'eau, est amorphe.

L'éther méthylique,  $C^2H^2(C^8H^8O^6)$ , bout à 135-138 degrés (Markownikow et Krostownikow).

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^8H^8O^6)$ , bout à 135°,5 sous la pression normale, sa densité à zéro est égale à 0,9906 (Schreiner).

### Acide éthyllactique.

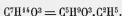
Équiv...  $C^{10}H^{10}O^6 = C^6H^4(C^4H^6O^2)(O^4)$ .

Atom...  $C^5H^{10}O^3 = CH^3.CH(OC^2H^5).CO^2H$ .

Obtenu par Wurtz en faisant agir les alcalis sur son éther éthylique,



en atomes :



Butlerow fait réagir l'alcoolate de sodium sur l'éther éthylique de l'acide  $\alpha$ -chloropropionique :



Liquide incolore qui bout à 196 degrés, en se décomposant. C'est un acide monobasique, en même temps qu'un éther mixte. Comme acide, il forme des éthers avec les alcools, notamment l'éther éthylique ci-dessus, qui bout à 156 degrés et dont la densité à zéro est de 0,92 (Wurtz).

### Acide nitrolactique.

Équiv...  $C^6H^5AzO^{10} = C^6H^4(AzO^2H)(O^4)$ .

Atom...  $C^3H^5AzO^5 = CH^3.CH(O.AzO^2).CO^2H$ .

On dissout l'acide lactique dans le mélange nitrosulfurique et on ajoute du sulfate sodique cristallisé, de manière à obtenir une bouillie épaisse; la température s'abaisse et des gouttelettes huileuses viennent se rassembler à la surface; mais, malgré la présence du sulfate qui diminue la solubilité du dérivé nitrique, une bonne partie de ce dernier reste encore en dissolution. Pour en faire l'extraction, on ajoute de l'eau et on agite avec l'éther. La couche éthérée laisse à l'évaporation au bain-marie un produit qu'on dessèche sous la cloche sulfurique et qu'on reprend par l'éther anhydre; celui-ci est évaporé et la dessiccation est achevée dans le vide, en présence de l'acide sulfurique.

L'acide nitrolactique est un liquide incolore, épais, visqueux, fortement acide, répandant une légère odeur nitrique; sa densité est de 1,35 à + 12°,8. Il tombe au fond de l'eau, dans laquelle il est légèrement soluble; par contre, il dissout notablement ce liquide, au point que sa solution saturée d'eau à 15 degrés n'a plus qu'une densité de 1,2. Il est très soluble dans l'alcool et dans

l'éther, ainsi que dans les liqueurs acides. Il s'altère lentement à la température ordinaire, dégage des vapeurs nitreuses et prend une teinte verte ; il y a aussi formation d'acide cyanhydrique et d'acide oxalique :



Il se décompose à chaud, sans explosion, en dégageant également des vapeurs nitreuses.

C'est un dérivé nitrique et non nitré, car il possède les propriétés des éthers nitriques : il brûle vivement avec une flamme blanc jaunâtre, réduit le sulfhydrate d'ammonium avec mise en liberté de soufre, donne des lactates avec les alcalis caustiques, etc. C'est d'ailleurs un acide fort, qui rougit énergiquement le papier bleu de tournesol, et fait effervescence avec les carbonates.

Les *nitrolactates d'ammonium* et de *sodium* sont peu stables ; ils se dessèchent dans le vide sous forme d'une masse poisseuse, dont la solution aqueuse, récemment préparée, laisse précipiter l'acide nitrolactique par l'acide chlorhydrique.

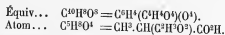
L'*ether éthylique, nitrolactate d'éthyle*,  $\text{C}^4\text{H}^4(\text{C}^6\text{H}^5\text{AzO}^{10})$ , en atomes :



se prépare en ajoutant par petites portions du lactate d'éthyle dans le mélange nitrosulfurique, en ayant soin d'agiter et de refroidir ; l'éther vient se rassembler à la surface du mélange.

Liquide incolore, limpide, mobile, doué d'une odeur agréable, d'une saveur douceâtre et piquante. Sa densité à 13 degrés est de 1,1534 ; il bout à 178 degrés, en subissant une légère décomposition, car il devient alors acide au tournesol (Henry).

#### *Acide acétolactique.*



SYN. — *Acide acétoxypropionique.*

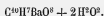
En sa qualité d'alcool, l'acide lactique est susceptible de se combiner aux acides pour engendrer des éthers composés, possédant en même temps une fonction acide. Exemples : les acides nitrolactiques, acétolactique, benzo-lactique.

L'acide acétolactique a été préparé par Wislicenus en chauffant à 150 degrés, pendant deux ou trois heures, l'éther éthylique correspondant avec le double de son volume d'eau.

C'est un liquide sirupeux, très soluble dans l'eau, distillable dans la vapeur d'eau. Par une ébullition prolongée avec l'eau, et plus aisément en présence

des alcalis, il se scinde en acides lactique et acétique. Ses sels sont peu stables.

*L'acétolactate de baryum*, séché dans le vide, a pour formule :



Ce composé, qui est gommeux et soluble dans l'eau, perd à 100 degrés une molécule d'eau seulement.

Le sel de zinc,  $C^{10}H^7ZnO^8$ , est également incristallisable.

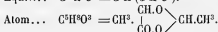
*L'éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{10}H^8O^8)$ , en atomes :



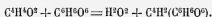
se prépare au moyen de l'éther lactique et du chlorure acétique.

Liquide bouillant à 177 degrés sous la pression de 733 millimètres, ayant pour densité 1,0458 à 17 degrés. Il est insoluble dans l'eau (W.).

#### *Lactate d'éthylidène.*

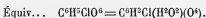


Lorsqu'on chauffe en tubes scellés, vers 150 degrés, pendant quelques heures, de l'aldéhyde ordinaire avec de l'acide lactique partiellement transformé en lactide par une température de 150 degrés, on isole par distillation fractionnée une combinaison aldéhydique qui passe à 150-153 degrés :



C'est un liquide étheré, plus lourd que l'eau, peu soluble dans ce liquide, qui le transforme à la longue en acide lactique et en aldéhyde (Leipen).

#### *Acide chlorolactique.*



SYN. — *Acide β-chlorolactique.*

Cet acide chloré a été préparé synthétiquement en 1870 par Glinsky. On traite le chloraldéhyde par l'acide cyanhydrique; après deux jours de digestion à froid, on évapore et on traite le liquide concentré par l'acide chlorhydrique; la solution étant évaporée, on l'épuise par de l'éther, qui s'empare de l'acide chloré.

Le même corps prend encore naissance :

1° Lorsqu'on combine l'acide oxyacrylique,  $C^6H^4O^6$ , avec l'acide chlorhydrique :



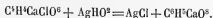
ou encore, l'acide acrylique avec les éléments de l'acide hypochloreux (Melikow) :



2° Lorsqu'on oxyde l'épichlorhydrine,  $C^6H^5ClO^2$ , ou la monochlorhydrine,  $C^6H^7ClO^4$ , par l'acide azotique (Richter).

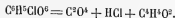
L'acide chlorolactique cristallise en prismes obliques et brillants (Haushofer), fusibles à 71 degrés (Frank), à 77-78 degrés (Richter); il est volatil, non déliquescent, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La potasse alcoolique le transforme en acide oxyacrylique, tandis que l'oxyde d'argent le convertit en acide glycérique. Ce dernier prend aisément naissance lorsqu'on fait réagir l'oxyde sur une solution de chlorolactate de calcium :



La solution filtrée fournit à l'évaporation du glycérate de calcium, qu'on transforme en sel de plomb, ce dernier étant ensuite décomposé par l'hydrogène sulfuré (Frank).

L'acide chlorolactique ne se combine pas à l'acide chlorhydrique, même à 100 degrés (M.) ; il s'unit à l'ammoniaque en donnant de l'acide  $\beta$ -amidolactique. L'eau bouillante le dédouble en aldéhyde, acides carbonique et chlorhydrique (Erlenmeyer) :



Les sels cristallisent facilement, sauf ceux de baryum et de plomb, qui sont gommeux; tous sont plus ou moins solubles dans l'eau.

Le *chlorolactate de potassium*,  $C^6H^4KClO^6$ , est un sel déliquescent, commençant à fondre vers 60 degrés, en se décomposant partiellement.

Le *sel de calcium*,  $C^6H^4CaClO^6 + 3 Aq$ , cristallise en lamelles, assez peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool.

Le *sel de zinc*,  $C^6H^4ZnClO^6 + 3 Aq$ , cristallise en tables peu solubles, perdant leur eau de cristallisation à 120 degrés. Il est insoluble dans l'alcool.

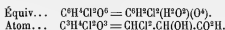
Le *sel de manganèse*, qui retient également trois équivalents d'eau, est en lamelles roses, tandis que celui de *cuivre* est en lamelles vertes, anhydres (F.).

Le *sel d'argent*,  $C^6H^4ClAgO^6$ , qui est très altérable, se dédouble à l'ébullition dans l'eau en chlorure d'argent, acide carbonique et aldéhyde (Glinsky).

L'*éther méthylique*,  $C^2H^3(C^6H^5ClO^6)$ , est un liquide jaunâtre, qui passe à 185-187 degrés (F.).

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^6H^5ClO^6)$ , est une masse cristalline, fusible à 37 degrés, bouillant vers 205 degrés.

Ces éthers sont solubles dans l'eau, qui les saponifie en partie.

*Acide dichlorolactique.*

SYN. — *Acide β-dichloré.*

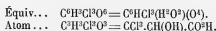
On fait un mélange d'acide cyanhydrique hydraté et d'aldéhyde dichloré,  $\text{C}^4\text{H}^2\text{Cl}^2\text{O}^2$ ; après quinze heures de contact, on chauffe graduellement au bain-marie pendant huit heures, jusqu'à la température d'ébullition; puis, on ajoute deux volumes d'acide chlorhydrique et on maintient le tout au bain-marie pendant vingt-quatre heures. On distille dans le vide, on épuise le résidu par l'éther pur, on évapore et on purifie par cristallisation les cristaux qui sont très déliquescents. On obtient finalement de beaux cristaux, qui ne se conservent que dans l'air sec (Adam et Grimaux).

La théorie de la préparation est la même que celle de l'acide chlorolactique:



L'acide dichlorolactique cristallise en lamelles transparentes, fusibles à 77 degrés, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa solution alcoolique, traversée par un courant de gaz chlorhydrique, fournit l'éther dichlorolactique,  $\text{C}^4\text{H}^4(\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl}^2\text{O}^6)$ , corps obtenu par Pinner dans la réduction de l'éther trichlorolactique.

Les dichlorolactates sont peu stables; ils se décomposent aisément en donnant des chlorures métalliques: même à froid, l'eau de baryte donne du chlorure de baryum, et la décomposition est rapide vers 40-50 degrés.

*Acide trichlorolactique.*

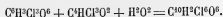
SYN. — *Acide β-trichloré.*

Par l'action simultanée des acides cyanhydrique et chlorhydrique sur le chloral, Städelé a obtenu un acide sirupeux chloré. Pour effectuer ces réactions, Bischoff et Pinner préparent d'abord le cyanhydrate de chloral, au moyen du chloral et de l'acide cyanhydrique concentré; après une ébullition prolongée, évaporation et dessiccation dans le vide, il reste une masse mamelonnée, amère, formée de prismes incolores, ayant pour formule  $\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^3\text{AzO}^2$ . On fait digérer ce cyanure à une douce chaleur, avec de l'acide chlorhydrique concentré, jusqu'à disparition des réactions du cyanogène; on évapore pour chasser l'acide chlorhydrique et on épuise le résidu par l'éther pour séparer le chlorure d'ammonium:



A l'évaporation, il reste un sirop qui se prend dans le vide en une masse cristalline, formée de prismes à peine colorés, fondant à 105-110 degrés.

Le chloralide de Städelér,  $C^{10}H^2Cl^6O^6$ , n'est autre chose qu'une combinaison de chloral et d'acide trichlorolactique (Wallach) :



D'ailleurs, traité par l'alcool absolu, le chloralide se dédouble en éther trichlorolactique et alcoolate de chloral (Anschütz et Haslam). Avec l'alcool méthylique, on obtient de l'éther méthyltrichlorolactique; avec l'alcool butylique, le trichlorolactate butylique, etc.

L'acide trichlorolactique est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il est peu stable, car les alcalis le dédoublent en acide formique et en chloral, pour peu que la température s'élève :

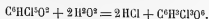


Il donne aisément des dérivés glyoxyliques : avec l'ammoniaque, la glycosine,  $C^{12}H^6Az^4$ ; avec l'hydroxylamine, la glyoxine,  $C^4H^4Az^2O^4$ ; avec la phénylhydrazine, la glyoxalphénylhydrazine.

Lorsqu'on attaque l'acide trichlorolactique par le perchlorure de phosphore, la réaction commence vers 70 degrés et se termine lentement en cinq à six heures; on porte ensuite la température à 120-130 degrés, on chasse l'oxychlorure et on distille le résidu sous pression réduite. On obtient ainsi un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur piquante, ayant pour densité 1,563 à 20 degrés. Ce liquide constitue le *chlorure de propionyle tétrachloré*,  $C^6HCl^4O^2Cl$ , en atomes :



Il fournit avec l'eau, non l'acide tétrachloropropionique, mais l'acide trichlorolactique, avec séparation d'acide chlorhydrique :



Avec l'alcool absolu, il y a formation de *trichlorolactate diéthylique*,  $2C^4H^4(C^6H^3Cl^3O^6)$ , en atomes :



C'est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée, aromatique, ayant pour densité 1,34115 à 20 degrés, en distillant à 128-130 degrés sous la pression de 12 millimètres (Anschütz et Haslam).

Les trichlorolactates ne peuvent se préparer qu'à froid.

Le *sel d'ammonium*,  $C^8H^2(AzH^4)Cl^3O^6$ , cristallise dans le vide en lamelles rhombiques.

Le sel de potassium ne cristallise que difficilement en prismes.

Le sel de sodium est en tables ou en prismes clinorhombiques.

Le sel de zinc est sous forme d'une masse confusément cristalline.

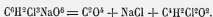
L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^6H^5Cl^3O^6)$ , en atomes :



préparé en faisant passer le gaz chlorhydrique dans une solution d'acide dans l'alcool absolu, est en tables régulières, aromatiques, à peine solubles dans l'eau, fusibles à 66-67 degrés.

Les éthers méthylique et amylique sont liquides et partiellement saponifiables dans l'eau bouillante (B. et P.).

Les sels sodiques des acides gras halogénés dans la position  $\beta$  donnent généralement à chaud du chlorure de sodium, de l'acide carbonique et une combinaison non saturée. Les sels sodiques des acides  $\beta$ -chlorolactiques conduisent à un dérivé aldéhydique : c'est ce qui arrive lorsqu'on fait bouillir leurs solutions salines, les acides mono, bi et trichlorés donnant respectivement l'aldéhyde ordinaire,  $C^4H^4O^3$ , l'aldéhyde monochloré,  $C^4H^3ClO^3$ , et l'aldéhyde bichloré,  $C^4H^2Cl^2O^3$  :



Le trichloracétate de sodium, en solution concentrée, commence déjà à se décomposer vers 65 degrés et le dédoublement est total vers 75-80 degrés. Avec le monochloracétate, la décomposition ne commence que vers 95 degrés et elle est plus lente qu'avec le dichloracétate. Les dérivés chlorés sont donc d'autant moins stables qu'ils renferment davantage de chlore dans leurs molécules (Reisse).

#### *Acide acétotrichlorolactique.*

Équiv...  $C^{10}H^5Cl^3O^6 = C^6HCl^3(C^4H^4O^4)(O^4)$ .

Atom...  $C^5H^5Cl^3O^3 = CCl^3.CH(C^2H^3O^2).CO^2H$ .

SYN. — *Acide acétyltrichlorolactique.*

Préparé par Fuchs en faisant bouillir l'acide trichloracétique avec l'anhydride acétique. Il cristallise dans la benzine en magnifiques cristaux, fusibles à 95-96 degrés.

#### *Acide $\beta$ -bromolactique.*

Équiv...  $C^6H^5BrO^6 = C^6H^3Br(H^2O^2)(O^4)$ .

Atom...  $C^3H^5BrO^3 = CH^3Br.CH(OH).CO^2H$ .

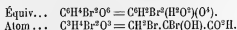
Il a été préparé par Melikow par l'addition directe de l'acide bromhydrique à l'acide oxyacrylique (glycidique) :





Il est en cristaux transparents, prismatiques, fusibles à 89-90 degrés, solubles en toutes proportions dans l'eau et dans l'éther.

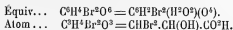
*Acide  $\alpha$ - $\beta$ -dibromolactique.*



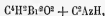
Obtenu par Linnemann et Penl en oxydant à froid par l'acide nitrique le bromure d'acroléine,  $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^3\text{Br}^2$ ; il se forme en même temps un autre acide soluble dans le sulfure de carbone.

Il est en cristaux fusibles à 98 degrés, insolubles dans le sulfure de carbone, très solubles dans l'eau.

*Acide  $\beta\beta$ -dibromolactique.*

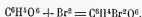


L'acide cyanhydrique s'unit au bibromaldéhyde pour engendrer un produit d'addition :

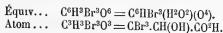


qui ne cristallise pas, mais qui se présente sous forme d'une huile épaisse que les alcalis et l'acide chlorhydrique saponifient et transforment en un acide lactique bibromé, incristallisable.

Un corps identique ou isomère se forme lorsqu'on attaque par le brome l'acide pyruvique :



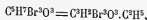
*Acide  $\beta\beta\beta$ -tribromolactique.*



Le tribromaldéhyde ou bromal s'unit à l'acide cyanhydrique. La combinaison, qui reste longtemps liquide, se solidifie au contact de l'acide chlorhydrique et cristallise ensuite dans l'alcool en prismes blancs, volumineux. L'acide chlorhydrique bouillant transforme cette combinaison en acide lactique tribromé.

L'acide tribromolactique cristallise en prismes fusibles à 141-143 degrés. Il est très soluble dans l'eau.

*L'éther éthylique*,  $\text{C}^4\text{H}^4(\text{C}^2\text{H}^3\text{Br}^3\text{O}^6)$ , en atomes :



cristallise en prismes fusibles à 44-46 degrés (Wallach).

*Acide  $\beta$ -iodolactique.*Équiv...  $C^8H^5IO^6 = C^8H^3I(H^2O^2)(O^4).$ Atom...  $C^3H^5IO^3 = CH^3I.CH(OH).CO^2H.$ 

Obtenu par Glinsky en faisant réagir à 50 degrés l'iodure de potassium sur l'acide  $\beta$ -chlorolactique.

Il bout à 84 degrés.

Le sel de zinc cristallise en tablettes.

## II

## ACIDE PARALACTIQUE.

SYN. — *Acide éthylidène-lactique actif.* — *Acide sarcolactique.*

L'acide lactique de fermentation n'a aucune action sur la lumière polarisée, mais il n'est inactif que par compensation; car il résulte de l'union, à molécules égales, d'un acide lactique droit et d'un acide lactique gauche. En effet, lorsqu'on cultive le *Penicillium glaucum* dans une solution inactive de lactate d'ammoniaque, l'acide lactique qui subsiste après quelques semaines est dextrogyre, l'isomère lévogyre ayant été détruit de préférence dans une plus forte proportion (Lewkowitsch).

Suivant Sieber et Nencki, il existe un micrococcus anaérobie, le *Micrococcus paralactique*, qui dédouble le sucre de canne avec formation d'acide paralactique, lorsqu'on le cultive dans du bouillon de viande ou de levure, additionné de sucre et de carbonate de chaux. Ce petit organisme, qui présente un diamètre de 0<sup>m</sup>,6, se groupe parfois en *diplococcus*, parfois en chaînes de trois, quatre ou six articles. Le bacille du charbon fournit, au contraire, de l'acide lactique ordinaire, accompagné d'acides acétique et butyrique, d'hydrogène et de gaz carbonique. En cultivant un mélange de bacilles et de micrococcus dans du bouillon additionné de glucose, il y a production simultanée d'acide paralactique et d'acide lactique de fermentation; il se produit, en outre, du gaz carbonique, de l'hydrogène, de l'alcool butylique normal et de l'acide butyrique normal (S. et N.).

Liebig a démontré que l'acide lactique retiré dès l'année 1807 du tissu musculaire diffère de l'acide lactique du lait, et, pour le distinguer de ce dernier, il lui donna le nom d'acide sarcolactique. Depuis, il a été trouvé par Strecker dans la bile du porc, et par Schultzen dans l'urine, après un empoisonnement par le phosphore; par Maly, dans le liquide épais d'un kyste ovarique; par Moscatelli, dans la glande thyroïde et le thymus. Il est sans doute identique avec l'acide dextrogyre de Lewkowitsch, car il dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée :

$$[\alpha]_D = + 3^{\circ}.5.$$

L'acide paralactique prend naissance :

1° Lorsqu'on fait fermenter l'inosite en présence du fromage putréfié, privé de ses matières grasses, à une température de 25 degrés. Il est accompagné d'un peu d'acides propionique et butyrique (Hilger);

2° Dans la fermentation du sucre ordinaire, du lactose, de la dextrine en présence de la muqueuse gastrique du porc, à une température de 30-35 degrés. En neutralisant de temps en temps le liquide, sans le rendre alcalin, la fermentation lactique continue jusqu'à destruction complète de la matière sucrée; mais, le plus souvent, il y a production d'acide lactique ordinaire;

3° Lorsqu'on détruit par l'acide azoteux l'acide amidopropionique retiré des urines.

Pour préparer l'acide paralactique, on peut prendre pour point de départ la chair musculaire, ou, plus économiquement, l'extrait de viande. Dans ce dernier cas, on dissout 1 partie dans 4 parties d'eau tiède et on ajoute lentement 8 parties d'alcool à 90 degrés. Il se dépose une masse visqueuse, noirâtre, qu'on dissout de nouveau dans 2 parties d'eau et qu'on précipite par 4 à 5 parties d'alcool. On réunit les deux liquides alcooliques, et on évapore en consistance sirupeuse; en ajoutant alors peu à peu trois à quatre volumes d'alcool fort, il se fait encore un dépôt qui constitue, avec la masse visqueuse séparée en premier lieu, une matière première excellente pour l'extraction des alcaloïdes de la viande, notamment de la créatine.

La solution alcoolique étant évaporée, on acidule le résidu avec de l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther; celui-ci, à l'évaporation, laisse un sirop qu'on étend d'eau et qu'on traite à chaud par un peu de carbonate de plomb; on filtre, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, on porte à l'ébullition le liquide filtré, et on le sature par le carbonate de zinc. Lorsque la solution concentrée commence à cristalliser, on l'additionne de quatre à cinq volumes d'alcool à 90 degrés: il se dépose une bouillie cristalline, qu'on purifie par plusieurs dissolutions dans l'eau et reprécipitation par l'alcool. L'extrait de viande fournit environ 20 pour 100 de paralactate de zinc cristallisé (Wislicenus).

Sauf le pouvoir rotatoire, l'acide paralactique possède les mêmes propriétés que l'acide de fermentation: chauffé avec de l'acide sulfurique, il se dédouble en acide formique et en aldéhyde; avec l'acide chromique, il donne de l'acide carbonique et de l'acide acétique. Wislicenus, dans cette oxydation, n'a point constaté la formation de l'acide malonique, signalé par Dossios et par Hilger. Sous la cloche sulfurique, même à froid, il se transforme en un anhydride qui dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée. Chauffé à 150 degrés, il fournit le lactide ordinaire, ce qui permet de le transformer en acide lactique inactif (Strecker).

### *Paralactates.*

Les paralactates sont généralement plus solubles dans l'eau que les lactates ordinaires; en outre, ils sont lévogyres.

Le *paralactate de calcium*,  $C^6H^5CaO^6 + 2H^2O^2$ , est, par exception, moins soluble que le lactate inactif; son pouvoir rotatoire est de  $-5^{\circ},25$  pour le sel

anhydre. Il perd son eau de cristallisation à 100 degrés (Engelhardt). Wislicenus admet que l'hydrate a pour formule :



Il paraît susceptible de cristalliser dans l'eau, comme le lactate ordinaire, tantôt avec cinq équivalents d'eau, tantôt avec quatre seulement.

Il se dissout dans 12,4 parties d'eau froide, en toutes proportions dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

Le *paralactate de zinc* est un sel caractéristique, qui a pour formule :



Il se distingue surtout par sa tendance à former des prismes courts, brillants, isolés, tandis que le lactate ordinaire, qui cristallise avec trois équivalents d'eau, est en cristaux agrégés mal définis. Par le refroidissement de sa solution bouillante, il se dépose sous la forme d'une poudre brillante, composée de cristaux isolés, microscopiques ; l'évaporation est-elle lente, les prismes sont bien formés et présentent un éclat adamantin ; mais, si l'on précipite la solution aqueuse par l'alcool, on obtient une bouillie cristalline de fines aiguilles enchevêtrées. Il perd son eau de cristallisation à 100-105 degrés ; on peut ensuite le chauffer jusqu'à 170-180 degrés sans lui faire éprouver la moindre altération. Il possède une grande tendance à former des dissolutions sursaturées : même en présence de quelques cristaux, l'excès de sel dissous exige deux ou trois semaines pour se déposer. D'après Wislicenus, 1 partie de sel cristallisé, à 14-15 degrés, exige 17,5 parties d'eau pour se dissoudre, et environ 1000 parties d'alcool bouillant.

Le *paralactate d'argent*,  $\text{C}^6\text{H}^5\text{AgO}^6 + \text{Aq}$ , cristallise en aiguilles (Klimenko).

### III

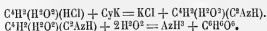
#### ACIDE ÉTHYLÈNE-LACTIQUE.

Équiv...  $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^6$ .

Atom...  $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^3 = \text{OH}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}(?)$ .

SYN. — *Acide éthylénolactique.*

D'après Wislicenus, à côté de l'acide paralactique, il existe dans la viande une petite quantité d'un acide lactique spécial, qu'il est très difficile d'isoler à l'état de pureté, bien que le sel de zinc soit soluble dans l'alcool, mais il est incristallisable ou difficilement cristallisable. Toujours d'après Wislicenus, on l'obtient synthétiquement, à côté de l'acide hydracrylique et de l'acide ordinaire, en chauffant la chlorhydrine du glycol avec le cyanure de potassium et en décomposant le cyanure formé par la potasse :





L'acide acétyllactique est peu soluble : pendant l'évaporation de sa solution aqueuse, il y a formation d'acide lactique ordinaire ; il en est de même en présence de l'acide acétique. Il est soluble dans tous les dissolvants usuels ; mais, avec le temps, il devient insoluble dans l'alcool ; chauffé alors graduellement, il ne fond pas à 300 degrés et se décompose au-dessus de cette température. Il est sans action sur la lumière polarisée.

L'acide lactique ordinaire, traité comme l'acide paralactique, fournit le même acide acétyllactique, fusible à 166-167 degrés (S.).

Quoi qu'il en soit, Wislicenus décrit l'acide éthylénolactique comme un sirop fortement acide, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, donnant des sels extrêmement solubles ; ceux des métaux alcalins se dessèchent dans le vide, et au bain-marie, en masses gommeuses, amorphes, déliquescentes, solubles à chaud dans l'alcool très concentré, qui abandonne par le refroidissement des dépôts confusément cristallisés.

Le *sel sodique*,  $C^6H^5NaO^6$ , commence à se colorer au-dessus de 100 degrés ; vers 160 degrés, la décomposition est rapide, sans qu'il y ait fusion : il se sépare alors de l'eau et le résidu possède sensiblement la composition de l'acrylate de sodium.

Le *sel de calcium* est une masse gommeuse, déliquescente, soluble dans l'alcool fort.

Le *sel de zinc* reste dans le vide sous forme d'une masse gommeuse, fendillée, déliquescente, renfermant toujours un peu de lactate ordinaire (W.).

#### Acide $\alpha$ -chlorolactique.

Équiv...  $C^6H^5ClO^6$ .

Atom...  $C^3H^5ClO^3 = OH.CH^2.CHCl.CO^2H$ .

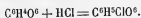
En faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'acide glycérique, et en décomposant le produit par l'alcool, Werigo et Melikow ont obtenu les éthers éthyliques des acides chlorolactique et dichloropropionique. On obtient plus facilement ces acides en chauffant l'acide glycérique en tubes scellés avec l'acide chlorhydrique fumant. L'acide  $\alpha$ -chlorolactique prend encore naissance :

1° En faisant réagir à froid, pendant vingt-quatre heures, l'acide hypochloreux sur l'acide acrylique (Melikow) :



2° En attaquant par l'eau l'acide  $\alpha\beta$ -dichloropropionique. Il se forme en même temps de l'acide  $\beta$ , qu'on sépare du précédent en passant par les sels de zinc (M.) ;

3° En combinant l'acide oxyacrylique avec l'acide chlorhydrique fumant (M.) :



C'est un liquide sirupeux, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, peu stable, non distillable. Il donne avec la potasse alcoolique de l'acide oxyacrylique; avec l'oxyde d'argent, de l'acide acrylique; avec l'ammoniaque, l'acide  $\beta$ -amidolactique. Traité par le zinc et l'acide sulfurique ou l'amalgame de sodium, il se transforme en acide hydracrylique.

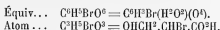
Les sels sont instables.

Le *chlorolactate de baryum* seul a été obtenu à l'état de pureté (M.).

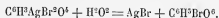
Le *sel de zinc*,  $C^6H^4ZnClO^6$ , est un corps gommeux, hygroscopique, soluble dans l'eau; il est également soluble dans l'alcool, ce qui le distingue de son isomère  $\beta$ . Il commence à se décomposer vers 70 degrés.

L'*ether éthylique*,  $C^4H^4(C^6H^5ClO^6)$ , se décompose très facilement sous l'influence des alcalis et même des carbonates alcalins.

#### Acide $\alpha$ -bromolactique.

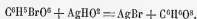


Obtenu par Otto et Beckurts en attaquant une molécule d'acide  $\alpha\beta$ -dibromopropionique par une demi-molécule de carbonate d'argent :



A molécules égales, il y a formation d'acide glycérique.

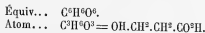
Liquide sirupeux, soluble dans l'eau et dans l'alcool, que l'oxyde d'argent et l'eau transforment en acide glycérique :



Le *sel de zinc* est précipité de sa solution aqueuse par l'alcool. Il a pour formule :  $C^6H^4ZnBrO^6$ .

### IV

#### ACIDE HYDRACRYLIQUE.



L'acide acrylique,  $C^6H^4O^4$ , ne diffère de l'acide lactique que par les éléments de l'eau. En y ajoutant ces derniers, on obtient un acide isomérique avec l'acide lactique de fermentation, l'acide hydracrylique. Il est à noter, du reste, qu'en ne tenant pas compte des propriétés optiques, la théorie indique

seulement l'existence de deux acides lactiques isomériques, qu'on peut représenter par les formules rationnelles suivantes :

1° En équivalents :

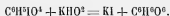


2° En atomes :



#### FORMATION. — PRÉPARATION.

L'acide hydracrylique a été trouvé pour la première fois par Beilstein, en 1862, en traitant par la potasse l'acide iodopropionique dérivé de l'acide glycérique :



Mais sa nature a été méconnue, car il a d'abord été considéré comme un acide polylactique, analogue aux alcools polyéthyléniques, formé par la condensation de quatre molécules d'acide lactique, avec élimination d'une molécule d'eau.

Il a été étudié par plusieurs chimistes, notamment par Beilstein, Heintz, Erlenmeyer, Thomson, Wislicenus.

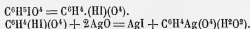
Il se forme dans plusieurs circonstances :

1° Dans l'oxydation du glycol propylénique normal,  $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^4$ , qui est un alcool biprimaire (Geromont) :



tandis que l'acide lactique ordinaire dérive du glycol isopropylénique, qui est un alcool primaire et secondaire ;

2° Lorsqu'on attaque à chaud par l'oxyde d'argent une solution d'acide  $\beta$ -iodopropionique (Sokolow), acide-éther qui dérive du glycol propylénique normal :



On peut encore plus simplement faire bouillir l'acide iodé avec 25 parties d'eau : 10 pour 100 environ se dédoublent en acides acrylique et iodhydrique, tandis que le reste est converti en acide hydracrylique (Thomson).

Avec un lait de chaux, il ne se forme que de l'acide acrylique et de l'acide hydracrylique (Heintz) ;

3° En chauffant à 100 degrés l'acrylate de sodium avec de la soude caustique, il y a formation d'acides hydracrylique et éthylénolactique (Linnemann) ; mais Erlenmeyer n'a obtenu dans ces conditions que de l'acide hydracrylique ;



4° Par l'action de la potasse sur le *nitryle hydracrylique*, dérivé monocyanehydrique du glycol, qu'Erlenmeyer a obtenu par l'action du cyanure de potassium sur la monochlorhydrine du glycol ordinaire :

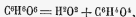


En saponifiant par l'acide chlorhydrique, il y a formation d'acide acrylique et d'un peu d'acide lactique ordinaire (E.).

L'acide hydracrylique (éthylénolactique de Wislicenus) accompagne l'acide sarcolactique dans le liquide musculaire.

Pour le préparer, Wislicenus fait bouillir une solution aqueuse d'acide  $\beta$ -iodopropionique avec de l'oxyde d'argent récemment précipité. Afin d'éviter autant que possible la production de corps accessoires, comme les acides acrylique, dihydracrylique et paradipimalique, il ne faut employer qu'un léger excès d'oxyde et ne pas trop prolonger l'ébullition. On filtre le liquide, on précipite l'argent dissous par l'hydrogène sulfuré, on chasse l'excès de réactif au bain-marie et on sature presque complètement avec du carbonate sodique. En évaporant à sec et en épuisant le résidu par l'alcool à 95 degrés bouillant, l'hydracrylate de sodium se dépose à l'état cristallisé. On le purifie par deux nouvelles cristallisations dans l'alcool bouillant. La partie insoluble dans l'alcool est surtout constituée par du paradipimalate de sodium.

L'acide hydracrylique, retiré de son sel sodique par l'acide sulfurique et enlevé à la solution par l'éther, est sous forme d'un sirop très acide, qu'on se procure également en décomposant le sel de zinc par l'hydrogène sulfuré. Il ne peut être distillé sans décomposition : soumis à l'action de la chaleur ou traité par l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, il se dédouble en eau et en acide acrylique (Belstein) :

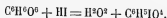


réaction fondamentale qui le différencie nettement de l'acide de fermentation. Traité par le mélange chromique ou par l'acide azotique, il donne de l'anhydride carbonique et de l'acide oxalique ; avec l'oxyde d'argent, à l'ébullition, il y a en outre production d'acide glycollique (W.) ; avec la potasse fondante, on obtient surtout les acides formique et acétique :



accompagnés d'un peu d'acides oxalique et glycollique.

L'acide hydracrylique régénère très facilement l'acide iodopropionique : il suffit de le chauffer pendant quelques heures en vase clos avec de l'acide iodhydrique bouillant à 127 degrés :



Il ne donne pas d'iodoforme lorsqu'on l'attaque par l'iode, en présence des

alcalis, nouveau caractère qui l'éloigne de l'acide lactique de fermentation. Avec le brome, il y a formation d'acide paracrylique.

## HYDRACRYLATES.

Les hydracrylates sont, comme les lactates, des sels incolores, cristallisables, très solubles dans l'eau, ordinairement solubles dans l'alcool.

L'*hydracrylate de sodium*,  $C^6H^5NaO^6$ , est un sel anhydre, qui se dépose en croûtes cristallines. Il est extrêmement soluble dans l'eau, déliquescent, peu soluble dans l'alcool absolu bouillant, davantage dans l'alcool à 95 degrés, tandis que l'alcool étendu le dissout en forte proportion pour l'abandonner, à l'évaporation, sous forme sirupeuse. Il fond, sans perte de poids, à 142-143 degrés, puis se fige par le refroidissement en une masse cristalline. Au-dessus de 180 degrés, il perd de l'eau, jusqu'à 250 degrés. Si on le reprend alors par l'eau, il y a dégagement de chaleur et l'alcool précipite du paradipimalate de sodium, sel déliquescent, très soluble, ayant pour composition, à 110 degrés,  $C^{12}H^8Na^2O^{10}$ .

L'*hydracrylate de calcium*,  $C^6H^5CaO^6 + H^2O^2$ , est en grands prismes incolores, fusibles à 140-145 degrés, insolubles dans l'alcool, perdant leur eau de cristallisation 110 degrés; sa solution aqueuse, évaporée au bain-marie, donne d'abord un sirop très épais, qui ne cristallise que lentement. A une température élevée, il se ramollit, perd encore une molécule d'eau et se transforme en paradipimalate de calcium :



*Le sel double d'hydracrylate et d'acrylate de calcium :*



prend directement naissance lorsqu'on fait bouillir l'acide  $\beta$ -iodopropionique avec un lait de chaux. Il est en petites aiguilles assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool (Heintz).

L'*hydracrylate de zinc*,  $C^6H^5ZnO^6 + 2H^2O^2$ , se forme lorsqu'on sature l'acide libre par le carbonate de zinc. A l'évaporation, il reste un liquide sirupeux, qui attire peu à peu l'humidité et finit par cristalliser complètement. En reprenant cette masse par l'eau, il se dépose à l'évaporation spontanée de grands cristaux, bien développés, brillants, appartenant au type anorthique. Ce sel s'effleurit lentement dans l'air sec, fond à 60 degrés dans son eau de cristallisation, et cristallise de nouveau par le refroidissement au contact d'un cristal; mais, si on le maintient en fusion pendant quelque temps, il perd de l'eau et ne se solidifie plus qu'en présence d'une petite quantité d'eau; il se déshydrate complètement à 110 degrés. 100 parties exigent pour le dissoudre 98,5 parties d'eau à 16°,5, et 119 parties d'eau à 15°,5. Le sel anhydre fond à 160 degrés,

puis perd une molécule d'eau à une température plus élevée pour se convertir en paradipimalate de zinc (W.).

L'*hydracrylate double de zinc et de calcium*,  $C^6H^5ZnO^6 + C^6H^5CaO^6$ , est un sel peu soluble, caractéristique, qui se dépose en cristaux bien développés lorsqu'on mélange les solutions concentrées des sels. Il est anhydre et insoluble dans l'alcool (Heintz).

L'*hydracrylate d'argent*,  $C^6H^5AgO^6$ , se prépare en saturant l'acide libre par l'oxyde d'argent humide, précipitant par l'alcool la liqueur filtrée et faisant cristalliser le précipité dans l'eau.

Il est en petits prismes ou en aiguilles anhydres, très solubles dans l'eau (W.).

#### ACIDE DIHYDRACRYLIQUE.

Équiv...  $C^{12}H^{10}O^{10} = C^6H^5O^4(C^6H^5O^6)$ .

Atom...  $C^6H^{10}O^5 = O(CH^2.CH^2.CO^3H)^2$ .

Il prend naissance, en même temps que les acides hydracrylique, acrylique et paradipimalique, lorsqu'on attaque à l'ébullition l'acide  $\beta$ -iodopropionique par l'oxyde d'argent en excès. Les sels sodiques abandonnent, comme on l'a vu plus haut, l'hydracrylate à l'alcool à 95 degrés bouillant. Le résidu est repris par l'eau et on ajoute au liquide un peu plus que son volume d'alcool fort, pour précipiter le paradipimalate. L'eau mère alcoolique ne renferme plus que deux sels, peu solubles dans l'alcool à 95 degrés, facilement solubles dans l'alcool à 90 degrés; on les sépare par plusieurs cristallisations méthodiques dans le dernier véhicule: le sel dont la solubilité n'augmente pas beaucoup à chaud est l'acrylate de sodium; l'autre sel sodique, déliquescent à l'air humide, a pour formule:  $C^{12}H^8Na^2O^{10}$ . Il est en prismes soyeux, microscopiques, très solubles dans l'eau. Sa solution aqueuse, qui ne précipite ni par le chlorure de baryum, ni par le sulfate de magnésium, se trouble par l'acétate de plomb et précipite par le nitrate plombique. Traité par l'acide iodhydrique, il régénère l'acide  $\beta$ -iodopropionique.

#### BIBLIOGRAPHIE

##### DES ACIDES LACTIQUES.

- ADAM et GRIMAU. — Acide dichlorolactique, *Soc. chim.*, XXXIV, 29.  
 ANSCHÜTZ. — Éthers dichloroglycoliques, *Soc. chim.* [3], III, 746.  
 ANSCHÜTZ et HASLAM. — Éthers trichloracétiques dérivés du chloralide, *Soc. chim.* [3], III, 743.  
 — Action du perchlore de phosphore sur l'acide trichlorolactique, *Soc. chim.* [3], III, 744.  
 BECKURTS et OTTO. — Dérivés halogénés des acides  $C^6H^5O^4$ , *Soc. chim.*, XXXV, 555.  
 BEILSTEIN. — Réaction de l'iode de phosphore sur la glycérine, *Bull. Soc. chim.*, IV, 179 (1862).  
 BEILSTEIN et WIEGLAN. — Transformation de l'acide lactique en acide pyruvique, *Soc. chim.*, XVIII, 434.  
 BENSCH. — Préparation de l'acide lactique, *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, LXI, 174.  
 BERTHELOT. — Formation thermique des lactates, *Ann. chim. et phys.*, XXIX, 324 [4].

- BERZELIUS. — Remarques sur l'acide lactique. *Ann. de chim.*, LXXXVII, 60 (1813); LXXXIX, 28.
- BETHIEN, PARCUS et TOLLENS. — Formation de l'acide lactique par le raffinose et le saccharose. *Soc. chim.* [3], IV, 58.
- BISCHOFF et PINNER. — Sur l'acide trichlorolactique. *Soc. chim.*, XVII, 413.
- BOUILLON-LAGRANGE. — Mémoire sur l'acide lactique. *Ann. de chimie*, L, 272 (an XII).
- BÖTTINGER. — Acide thiolactique. *Soc. chim.*, XXVIII, 80. Action du zinc, *ibid.*, 81.
- Sur l'acide pyruvique. Action du zinc. *Soc. chim.*, XXVIII, 470.
- BOUCHAROAT (G.). — Recherche de l'acide lactique dans la fermentation. *Ann. chim. et phys.* [4], XXVII, 104.
- BOUTRON et FREY. — Mémoire sur l'acide lactique. *Ann. chim. et phys.* [3], II, 271.
- BRESTER. — Electrolyse de l'acide lactique. *Soc. chim.*, VIII, 24.
- BRACONNOT. — Acide mancoïque. *Ann. de chim.*, LXXXVI, 84 (1813).
- BRODIE. — Action de  $BaO^s$  sur le lactide. *Soc. chim.*, I, 45; *Ann. chim. et phys.* [3], LXIX, 505.
- BRÜGGEN. — Éther diéthylique d'un acide dilactique. *Soc. chim.*, XII, 374.
- Synthèse du lactide. *Soc. chim.*, XIII, 58.
- BRÜNING. — Préparation des lactates. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, CIV, 192.
- BUCHANAN. — Sur l'acide thébolactique. *Soc. chim.*, XIV, 79.
- BUFF. — Transformation de la monochlorhydrine en propylglycol et en acide lactique. *Soc. chim.*, X, 123.
- CATTON. — Synthèses au moyen de l'acide carbonique. *Soc. chim.*, II, 374.
- CHAPMAN et SMITH. — Oxydation de l'acide lactique. *Zeitsch. für Chem.*, 477 (1867).
- COPPET. — Sursaturation des lactates de chaux et de zinc. *Ann. chim. et phys.* [4], XXVI, 539.
- DEBUS. — Transformation de l'acide pyrrolacémique en acide lactique. *Soc. chim.*, I, 40.
- DOSSIOS. — Transformation de l'acide sarcolactique en acide malonique. *Soc. chim.*, XVII, 371.
- ENGEL (R.). — Nouveau groupe azoté : acidamines. *Soc. chim.*, XLII, 265.
- ENGELHART et MADRELL. — Lactates métalliques. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, LXIII, 88.
- ERLENMEYER. — Dédoublément de l'acide lactique de fermentation. *Soc. chim.*, X, 259.
- Acide éthylénolactique. *Soc. chim.*, XXXI, 416.
- FITZ. — Fermentation par les schizomicètes. *Soc. chim.*, XXXIII, 188; XXXVI, 270.
- FRANCK. — Préparation de l'acide chlorolactique. *Soc. chim.*, XXXVI, 659.
- FRANKLAND et DUPPA. — Synthèse des acides de la série lactique. *Soc. chim.*, X, 398.
- FREUND. — Transformation de l'acide lactique en acide propionique. *Soc. chim.*, XVIII, 325.
- FRIEDEL et MACHUCA. — Transformation de l'acide propionique en acide lactique. *Soc. chim.*, IV, 17 (1862).
- FRIEDEL et WURTZ. — Mémoire sur l'acide lactique. *Ann. chim. et phys.*, LXIII, 101.
- FUCHS et PINNER. — Acide acétylo-trichlorolactique. *Soc. chim.*, XXIX, 223.
- HANRIOT. — Distillation du lactate de chaux en présence d'un excès de chaux. *Soc. chim.*, XLIII, 417; XLV, 80.
- HARZ. — Sur l'acide lactique. *Jahresb. der Chem.*, 561 (1871).
- HAUSHOFER. — Acide  $\beta$ -chlorolactique. *Jahresb. der Chem.* 775 (1880).
- HEINTZ. — Acide méthoxacétique, isomère de l'acide lactique. *Ann. chim. et phys.* [3], LXVIII, 247.
- HENRY. — Recherches sur les acides polyatomiques. *Soc. chim.*, XIV, 246.
- Densité et réactions du lactide. *Soc. chim.*, XXII, 514.
- Acide nitrolactique. *Ann. chim. et phys.* [4], XXVIII, 418.
- HERTZ. — Transformation de la glycérine en acide lactique. *Deuts. chem. Gesells.*, XI, 1167.
- HEYMER et WALLACH. — Action de l'acide lactique sur le chloral. *Soc. chim.*, XXVI, 544.
- HILGER. — Transformation de l'inosite en acide sarcolactique. *Soc. chim.*, XVII, 370.
- HOPPE-SEYLER. — Production sans fermentation de l'acide lactique à l'aide du glucose. *Soc. chim.*, XV, 231.
- KÉKULÉ. — Acides polyatomiques. *Soc. chim.*, II, 369.
- Transformation de l'acide lactique en acide bromopropionique. *Soc. chim.*, II, 370.
- KILIANI. — Préparation de l'acide lactique au moyen du glucose. *Soc. chim.*, XXXVII, 463, 553.
- KLIMENKO. — Action du brome sur l'acide lactique. *Soc. chim.*, XXVII, 62.
- Isomères de l'acide lactique. *Soc. chim.*, XXXIV, 321.
- KOLBE. — Sur la constitution et la basicité de l'acide lactique. *Ann. chim. et phys.* [3], LIX, 192.
- Transformation de l'acide lactique en lactamine. *Ann. chim. et phys.* [3], LIX, 201.
- KRUPSKY. — Distillation de l'acide lactique. *Soc. chim.*, XII, 375.
- LAUTEMANN. — Préparation de l'acide lactique. *Répert. de chimie pure*, 180 (1860).
- Transformation de l'acide lactique en acide propionique. *Ann. chim. et phys.* [3], LIX, 202.

- LEBEL. — Pouvoir rotatoire du groupe lactique. *Soc. chim.*, XXII, 339.
- LEIPEN. — Dérivés de l'acide éthylidénolactique. *Soc. chim.*, XLIX, 967.
- LEWKOWITSCH. — Sur les acides glycérique et lactique optiquement inactifs. *Soc. chim.*, XLII, 472.
- LIEBIG. — Action de l'acide sulfurique sur l'acide lactique.
- LINNEMANN. — Constitution du groupe acrylique. *Soc. chim.*, XXV, 266.
- LINNEMANN et PENL. — Acide dibromolactique. *Deuts. chem. Gesells.*, VIII, 1101.
- LINNEMANN et ZOTA. — Action de l'eau sur le dichloracétone. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLIX, 247.
- LIPPMANN. — Synthèse de l'acide lactique. *Soc. chim.*, I, 367; *Ann. chim. et phys.* [4], I, 485.
- LUTSCHAK. — Combinaison des lactates avec l'ammoniaque. *Deuts. chem. Gesells.*, V, 30.
- MALY. — Formation d'acide paralactique dans la fermentation du sucre. *Soc. chim.*, XXXIV 137.
- MELIKOW. — Acides chlorolactique et chloracrylique. *Soc. chim.*, XXXIV, 578.
- Acide bromolactique. *Soc. chim.*, XXXIV, 579.
- Réaction de l'aide hypochloreux sur l'acide acrylique. *Soc. chim.*, XXXIV, 369.
- Sur la formation des acides  $\alpha$  et  $\beta$ -chlorolactiques. *Soc. chim.*, XXXVI, 354.
- MENDELEJEFF. — Densité de l'acide lactique. *Jahresb. für Chem.*, 7 (1860).
- MENER (H.). — Lactates de sodium et d'aluminium, de baryum et d'aluminium. *Soc. chim.*, XLVII, 766.
- MERTENS. — Action du cyanamide sur le lactide. *Soc. chim.*, XXX, 545.
- MOLDENHAUER. — Métamorphoses de l'acide glycérique. *Soc. chim.*, III, 202.
- MOSCATELLI. — Acide paralactique de la glande thyroïde et du thymus. *Soc. chim.*, L, 440.
- MÜLLER. — Présence de l'acide lactique dans le cerveau. *Ann. chim. et phys.* [3], LIII, 251.
- NENCKY et SIEBER. — Oxydation physiologique des glucoses. *Soc. chim.*, XXXIX, 615.
- Leucocythémie. *Soc. chim.*, XXXIX, 617.
- Sur la formation de l'acide paralactique par fermentation. *Soc. chim.* [3], III, 804.
- PASTEUR. — Mémoire sur la fermentation lactique. *Ann. chim. et phys.*, LII, 404.
- PELOUZE. — Sur le lactide. *Ann. chim. et phys.* [3], XLII, 259.
- PIKE. — Action du lactide sur l'urée et la sulfurée. *Soc. chim.*, XX, 540.
- PINNER. — Sur un acide lactique de la série allylique. *Soc. chim.*, XXII, 181.
- Action du brome sur l'aldéhyde. *Soc. chim.*, XXIII, 564.
- REINCKE et WALLACH. — Acide tribromolactique. *Soc. chim.*, XXXI, 321.
- REISSE. — Décomposition des sels sodiques des acides chlorolactiques. *Soc. chim.* [3], V, 620.
- RICHTER. — Action de l'acide nitrique sur l'épichlorhydrine. *Soc. chim.*, XXXV, 120.
- SCHABUS. — Lactate de zinc. *Jahresb. für Chem.*, 404 (1854). — Sel de cuivre, *ibid.*
- SCHACHT. — Sur l'acide monosulfolactique. *Soc. chim.*, I, 371.
- SCHULTZEN. — Présence de l'acide lactique dans l'urine après un empoisonnement par le phosphore. *Soc. chim.*, VIII, 134.
- SCHUTZENBERGER. — Transformation du sucre en acide lactique par l'hydrate de baryte. *Soc. chim.*, XXV, 289.
- SIEGFRIED. — Sur l'acide éthylénolactique de Wislicenus. *Soc. chim.* [3], IV, 404.
- SOKOLOV. — Sur l'acide lactique dérivé de l'acide  $\beta$ -iodopropionique. *Soc. chim.*, XII, 379.
- SOKOLOV et STRECKER. — Acide benzolactique. *Ann. chim. et phys.* [3], XXIV, 239.
- SOROKINE. — Formation de l'acide lactique avec le lévulose. *Soc. chim.*, XLV, 251.
- SPIRO. — Contribution à la physiologie de l'acide lactique. *Soc. chim.*, XXIX, 277.
- STÄDELER. — Oxydation de l'acide lactique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXIX, 333.
- STRECKER. — Lactates doubles et éthers lactiques. *Ann. chim. et phys.* [3], XLIII, 238.
- Acide sarcrolactique. *Ann. chim. et phys.*, XLIII, 241.
- Acides des muscles. *Ann. chim. et phys.*, L, 171.
- Transformation de l'acide sarcrolactique en acide lactique ordinaire. *Ann. chim. et phys.* [3], LIV, 102.
- TOLLENS. — Transformation de l'aldéhyde formique en acide lactique. *Soc. chim.*, XLI, 53.
- THOMSON. — Décomposition par l'eau des dérivés substitués des acides gras inférieurs. *Soc. chim.*, XXXIV, 647.
- URICH. — Transformation de l'acide lactique en acide propionique. *Ann. chim. et phys.* [3], LVI, 228.
- VOHL. — Nature de l'acide lactique provenant de l'inosite. *Soc. chim.*, XXVIII, 79.
- WALLACH et WURSTEN. — Produits de condensation des amines aromatiques avec l'acide lactique. *Soc. chim.*, XLII, 525.
- WERICO et MELIKOW. — Acide monochlorolactique dérivé de l'acide glycérique. *Soc. chim.*, XXX, 478.
- WICHELHAUS. — Relation entre les acides lactique et chloropropionique. *Soc. chim.*, X, 131.

- WISLIGENUS. — Acide lactique : sa synthèse. *Soc. chim.*, I, 368, 370.  
— Faits pour servir à l'histoire de l'acide lactique. *Soc. chim.*, IV, 295.  
— Acide  $\beta$ -iodopropionique. *Soc. chim.*, XII, 278. — Produits d'addition de l'acide pyruvique, *ibid.*, 378.  
— Action du brome sur l'acide lactique. *Ann. chim. et phys.* [4], XII, 438.  
— Formation d'anhydride lactique à froid. *Soc. chim.*, XV, 78.  
— Sur les anhydrides de l'acide lactique, *Soc. chim.*, XVIII, 500.  
— Sur les acides lactiques isomériques. *Soc. chim.*, XX, 22.  
— Acide paralactique. *Soc. chim.*, XXI, 18, 24.  
— Acide hydracrylique. *Soc. chim.*, XXIV, 196.  
— Recherches sur l'acide éthylénolactique. *Soc. chim.*, XXV, 459.  
WURTZ. — Transformation du propylglycol en acide lactique. *Ann. chim. et phys.* [3], LV, 393; LX, 161.  
— Isomérisation dans les acides lactique et glycolique. *Ann. chim. et phys.* [3], LXVII, 105.
-

## III

## ACIDES OXYBUTYRIQUES.

Équiv...  $C^8H^8O^6$ .Atom...  $C^4H^2O^3$ .

Quatre acides répondent à cette formule : les acides oxybutyriques  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , l'acide oxyisobutyrique.

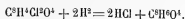
Les trois premiers dérivent de l'acide butyrique normal : leurs modes de formation sont analogues à ceux qui ont été indiqués précédemment pour les acides lactiques.

## I

## ACIDE OXYBUTYRIQUE NORMAL.

Équiv...  $C^8H^8O^6 = C^8H^6(H^2O^2)(O^4)$ .Atom...  $C^4H^2O^3 = OH.CH^2.CH^2.CO^2H$ .SYN. — *Acide  $\gamma$ -oxybutyrique*.

L'anhydride de cet acide a été obtenu en 1874 par Saytzev, en hydrogénant, par l'amalgame de sodium, le chlorure de succinyle dissous dans l'acide acétique :



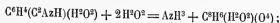
Soumis à l'action de la baryte ou de la chaux, cet anhydride se convertit en acide oxybutyrique normal :



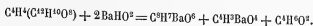
C'est le véritable homologue supérieur de l'acide hydracrylique.

Il a encore été préparé :

1° Par Fröhling, en chauffant au réfrigérant ascendant la bromhydrine triméthylénique avec une solution alcoolique de cyanure de potassium et en saponifiant la cyanhydrine formée par la potasse ou l'acide chlorhydrique :



2° Par Chanlarow, en faisant bouillir avec de l'eau de baryte l'oxéthylacéto-acétate d'éthyle, ce qui fournit de l'oxybutyrate de baryum :



L'acide oxybutyrique normal, retiré de sa solution étherée, est un acide qui

se volatilise aisément sans cristalliser, dans le dessiccateur; il se volatilise très abondamment avec la vapeur d'eau et reste encore liquide à  $-17$  degrés. Retiré de son sel de baryum, ou préparé par la dissolution du lactone butyrique dans l'eau, il fournit une solution aqueuse faiblement acide, qu'on ne peut saturer complètement que par les carbonates alcalins. Il se dédouble déjà vers  $100$  degrés, en eau et en anhydride,  $C^8H^6O^4$ , dernier corps que l'eau dissout assez facilement, et qui commence à se former dès la température ordinaire, mais qui n'est complète qu'à la distillation. Oxydé par l'acide chromique, l'acide  $\gamma$ -oxybutyrique se convertit en acide succinique :



L'acide oxybutyrique normal s'unit aux hydrates métalliques pour engendrer des sels monobasiques. Saytzev a étudié ceux de potassium, de sodium, d'ammonium, de calcium, de baryum, de zinc, de cuivre et d'argent.

Le sel de potassium s'obtient en mamelons cristallins lorsqu'on évapore sa solution alcoolique. Il a pour formule  $C^8H^7KO^6$ , lorsqu'on le dessèche sous la cloche sulfurique. Il en est de même du sel de sodium, qui est déliquescent (S.).

Le sel de calcium,  $C^8H^7CaO^6$ , est gommeux, déliquescent, très soluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool (S.). Il est susceptible de cristalliser (Frühling).

Le sel de baryum, desséché à  $110$  degrés, a pour formule  $C^8H^7BaO^6$ .

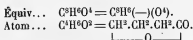
C'est un liquide sirupeux, qui finit par se prendre en masse cristalline. Il est insoluble dans l'alcool.

Le sel de zinc,  $C^8H^7ZnO^6$  (à  $100$  degrés), est également sirupeux; à la longue, il se prend en une masse confusément cristalline.

Le sel de cuivre est sous forme d'une gomme bleuâtre.

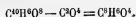
Le sel d'argent est caséeux (S.).

#### Anhydride oxybutyrique.



SYN. —  $\gamma$ -butyrolactone.

Obtenu par Saytzev en réduisant par l'amalgame de sodium le chlorure de succinyle. Fittig et Röder l'ont encore obtenu en distillant l'acide  $C^{10}H^6O^8$  ou l'anhydride  $\gamma$ -oxyéthylmalonique :



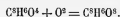
Cet anhydride, ou lactone butyrique, est encore liquide à  $-17$  degrés; sa



densité est de 1,4441 à zéro, et de 1,1286 à 15 degrés; entre zéro et 6 degrés, son coefficient de dilatation est égal à 0,00086. Il bout à 206 degrés (corr.). Il est miscible à l'eau, à l'alcool et à l'éther, volatil dans la vapeur d'eau; ses solutions aqueuses, à moins qu'elles ne soient trop étendues, sont précipitées par le carbonate de potassium. Bouilli avec de l'eau, ou même avec une lessive alcaline, il se transforme en acide oxybutyrique.

Suivant Chanlarow, lorsqu'on décompose complètement le  $\gamma$ -oxybutyrate de calcium par l'acide chlorhydrique, l'éther s'empare de l'acide  $\gamma$ -oxybutyrique, mais celui-ci se convertit partiellement, même à froid, en lactone et en eau. Inversement, le lactone est transformé partiellement en acide oxybutyrique par l'eau froide et par l'eau bouillante : il s'établit donc dans les deux cas un équilibre entre l'acide et son anhydride.

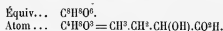
Les oxydants, notamment l'acide chromique, le convertissent en acide succinique :



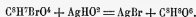
Il réduit les sels d'argent. Avec le perchlorure de phosphore, on obtient une combinaison qui répond à la formule  $C^8H^6Cl^2O^2$ ; enfin, l'acide iodhydrique, à l'ébullition, le transforme en acide iodobutyrique,  $C^8H^7IO^4$  (S.).

## II

### ACIDE $\alpha$ -OXYBUTYRIQUE.



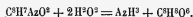
Il a été obtenu en 1861, à peu près simultanément par Naumann, Friedel et Machuca, en traitant par l'hydrate de baryte ou par l'oxyde d'argent l'acide  $\alpha$ -bromobutyrique :



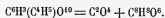
Przibtek a réalisé sa synthèse au moyen de l'aldéhyde propionique, de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique :



Ce nitrile fournit par hydratation l'acide correspondant :



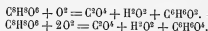
Guthzeit chauffe simplement à 180 degrés l'acide éthyltartrique :



Pour le préparer, on fait bouillir l'acide chloro ou  $\alpha$ -bromobutyrique avec de l'hydrate de baryte en excès, on précipite par l'acide sulfurique et on agite avec

de l'éther qui s'empare de l'acide libre; celui-ci est purifié en passant par le sel de zinc, qu'on fait cristalliser dans l'eau (Markownikow).

L'acide  $\alpha$ -oxybutyrique est une masse cristalline, déliquescente à l'air humide; sa solution aqueuse, évaporée dans un air sec, l'abandonne sous forme d'aiguilles groupées en étoiles, tandis que l'eau éthérée le dépose en petits prismes aplatis. Il fond à 43-44 degrés et se sublime déjà au-dessous de 100 degrés. Il commence à bouillir vers 225 degrés, mais il se décompose, et la température s'élève à 255-260 degrés; le produit distillé reste liquide, même au voisinage de zéro, et ne se dissout pas complètement dans l'eau. L'acide chromique le scinde en acides acétique et propionique (M.). Ley a obtenu, dans cette réaction, l'aldéhyde et l'acide propionique :



Les  $\alpha$ -oxybutyrates ont été étudiés par Markownikow.

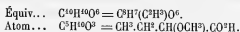
Le sel de calcium,  $\text{C}^8\text{H}^7\text{CaO}^6 + 3\text{H}^2\text{O}^2$ , est en masses mamelonnées, formées d'aiguilles brillantes, aisément solubles dans l'eau. Il perd à 100 degrés son eau de cristallisation.

Le sel de zinc,  $\text{C}^8\text{H}^7\text{ZnO}^6 + \text{H}^2\text{O}^2$ , qu'on prépare en faisant bouillir l'acide libre avec le carbonate de zinc, est en mamelons formés de petites aiguilles peu solubles. 100 parties d'eau à 17-18 degrés dissolvent 2,35 parties de sel hydraté (Przibtek).

Le sel de plomb, qui est très soluble, cristallise difficilement.

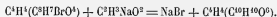
Le sel d'argent,  $\text{C}^8\text{H}^7\text{AzO}^6$ , cristallise en prismes groupés, assez solubles dans l'eau. La lumière ne l'altère pas lorsqu'il est bien desséché.

#### *Acide méthoxybutyrique.*



SYN. — *Acide méthoxybutyrique.*

L'éther correspondant a été préparé par Duvillier en faisant réagir le bromobutyrate d'éthyle sur le méthylate de sodium :



On saponifie cet éther à l'ébullition, dans un appareil à reflux, au moyen d'une solution alcoolique de potasse; on passe ensuite par le sel de zinc, qu'on décompose par un courant d'hydrogène sulfuré.

L'acide méthoxybutyrique est un liquide légèrement huileux, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; sa saveur est douce et acidule, sa réaction est fortement acide; son odeur éthérée est peu agréable. Il donne des sels solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *méthoxybutyrate de potassium*,  $C^{10}H^9KO^6$ , qu'on obtient en décomposant une solution aqueuse de sel de baryum par du sulfate de potassium en léger excès, est incristallisable, très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel sodique*, qui se prépare de la même manière, est déliquescent, incristallisable, moins soluble dans l'alcool que le précédent. Chauffé au-dessus de 150 degrés, il se décompose, noircit, en laissant finalement un abondant dépôt de charbon.

Le *sel de baryum*,  $C^{10}H^9BaO^6$  (à 120 degrés), se prépare en saturant par l'hydrate de baryum une solution aqueuse d'acide libre.

A 120 degrés, il est solide et possède un aspect cireux; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de zinc* se prépare à l'état de pureté en précipitant une solution aqueuse du sel barytique par le sulfate de zinc; on évapore à sec la liqueur filtrée et on épuise le résidu par l'alcool absolu; à l'évaporation, ce dernier laisse un sel vitreux, incristallisable, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le *sel d'argent* se forme lorsqu'on ajoute un excès de nitrate d'argent dans une solution étendue et froide de méthoxybutyrate de sodium. Sel mamelonné, très altérable à la lumière, qui le brunit rapidement.

#### Acide éthyloxybutyrique.

Équiv...  $C^{12}H^{12}O^6 = C^8H^7(C^4H^5)O^6$ .

Atom...  $C^8H^{12}O^3 = CH^3.CH^2.CH(OC^2H^5).CO^2H$ .

SYN. — *Acide éthoxybutyrique*.

Il se prépare, comme le précédent, en saponifiant par la potasse alcoolique l'éthyloxybutyrate d'éthyle.

Il est sous forme d'un liquide légèrement huileux, plus lourd que l'eau, à odeur faible, à saveur peu acide. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther (Duvillier).

Le *sel de potassium*,  $C^{12}H^{11}KO^6$ , est sous forme d'une masse molle, formée de fines aiguilles microscopiques, déliquescentes. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il ne fond pas encore à 150 degrés.

Le *sel sodique* ressemble au précédent; il est moins soluble dans l'alcool.

Le *sel de baryum*,  $C^{12}H^{11}BaO^6$ , est sous forme d'une masse dure, résineuse, cassante, incristallisable, déliquescente, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de zinc*, qui possède les mêmes caractères, est soluble dans l'éther.

Le *sel cuivrique*,  $C^{12}H^{11}CuO^6$ , est une masse visqueuse, d'un vert foncé, peu soluble dans l'eau, davantage dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel d'argent*,  $C^{12}H^{11}AgO^6$ , cristallise dans l'eau bouillante, à l'abri de la lumière, mais à la condition d'évaporer dans le vide. Il est très altérable à la lumière.

*Acide bromoxybutyrique.*Équiv...  $C^8H^7BrO^6$ .Atom ...  $C^8H^7BrO^3$ .

Obtenu par Eghis et Petriew en faisant bouillir l'acide dibromoxybutyrique avec de l'eau de baryte.

Il cristallise en lamelles fusibles à 100-102 degrés. Traité à chaud par l'oxyde d'argent, il perd son brome et se convertit en acide dioxybutyrique,  $C^8H^8O^6$ ; dans cette réaction, il y a formation d'acide oxalique.

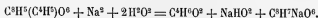
Le sel de baryum,  $C^8H^6BrBaO^6$ , est en petits mamelons que l'on décompose lentement à l'ébullition.

Le sel d'argent,  $C^8H^6AgBrO^6$ , est amorphe et soluble dans l'eau.

## III

ACIDE  $\beta$ -OXYBUTYRIQUE.Équiv...  $C^8H^8O^6$ .Atom ...  $C^4H^8O^3 = CH^3.CH(OH).CH^2.CO^2H$ .

Il a été obtenu par Wislicenus, en 1869, en attaquant par l'eau et l'amalgame de sodium l'acide éthyldiacétique de Geuther :



Markownikow l'a préparé synthétiquement au moyen du cyanure de potassium et de la chlorhydrine du glycol isopropylénique, ce qui fournit le nitrile correspondant, qu'on saponifie ensuite par la potasse. Külz et Minkowski l'ont trouvé dans l'urine des diabétiques.

On l'obtient en saturant exactement une solution de sel sodique par l'acide sulfurique, puis on l'enlève au moyen de l'éther; à l'évaporation, ce véhicule l'abandonne sous forme d'un sirop épais, qui n'a pu être amené à l'état cristallin (W.). Il est volatil dans la vapeur d'eau. A la distillation, il se dédouble en eau et en acide  $\alpha$ -crotonique :



Le sel sodique,  $C^8H^7NaO^6$ , se dépose dans l'alcool absolu bouillant sous forme de croûtes cristallines, déliquescentes (W.).

Le sel de calcium,  $C^8H^7CaO^6$  (à 100 degrés), se dépose lentement à l'état cristallin de sa dissolution sirupeuse.

Le sel de zinc,  $C^8H^7ZnO^6$ , est déliquescent.

Le sel de cuivre,  $C^8H^7CuO^6$ , est un corps bleuâtre, amorphe, très soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*,  $C^8H^7AgO^6$ , forme des cristaux très déliés, solubles dans l'eau bouillante (W.).

D'après Kûlz, l'acide retiré de l'urine dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée; il se dédouble à la distillation en eau et acide  $\alpha$ -crotonique.

Le *sel de zinc* cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de cadmium* cristallise en aiguilles.

Le *sel d'argent* se dépose également dans l'eau en aiguilles qui dévient à gauche :

$$[\alpha]_D = -8^{\circ},64.$$

### Acide éthoxybutyrique.

Équiv...  $C^{12}H^{12}O^6 = C^8H^7(C^4H^5)O^6$ .

Atom...  $C^6H^{12}O^3 = CH^3.CH(OC^4H^5).CH^2.CO^2H$ .

D'après Pinner, le nitrile de cet acide n'est autre chose que l'alcoolate de cyanure d'allyle :



Ce nitrile, qui bout à 176-178 degrés, et auquel Pinner donne le nom d'éthoxybutyronitrile, est saponifié par l'acide chlorhydrique; au bout de deux heures de chauffe au bain-marie, l'éther extrait l'acide éthoxybutyrique, sous forme d'un liquide bouillant à 213-220 degrés. Avec l'acide chlorhydrique fumant, le nitrile donne à froid l'amide de l'acide éthoxybutyrique,  $C^{12}H^{14}(AzH^3)O^6$ .

La saponification par la potasse alcoolique n'a pas fourni de résultats satisfaisants.

### ACIDES CHLOROXYBUTYRIQUES.

Équiv...  $C^8H^7ClO^6$ .

Atom...  $C^4H^7ClO^3$ .

#### 1° Acide- $\alpha$ .



Il a été préparé par Erlenmeyer et Müller en ajoutant de l'acide hypochloreux, non en excès, dans une solution aqueuse et refroidie d'acide  $\alpha$ -crotonique :



On concentre au bain-marie, on agite avec l'éther; on passe par le sel de zinc, qu'on décompose ensuite par l'acide sulfurique étendu.

Il cristallise en longues aiguilles déliquescentes, fusibles à 62-63 degrés.

(Melikow); il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. La potasse alcoolique le dédouble en acide chlorhydrique et en acide  $\beta$ -méthylglycidique,  $C^3H^6O^6$ :



Le *sel de calcium*,  $C^3H^6CaClO^6$ , est sous forme d'une poudre cristalline, très soluble dans l'eau (M.).

Le *sel de zinc*,  $C^3H^6ZnClO^6$ , ressemble au précédent.

### 2° Acide- $\beta$ .



Obtenu par Melikow en faisant réagir vers zéro l'acide chlorhydrique sur l'acide méthylglycidique :



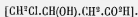
On évapore la solution à bonne température et on reprend le résidu par l'éther.

Il cristallise en longs prismes, non hygroscopiques, fusibles à 85-86 degrés, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le *sel de calcium*,  $C^3H^6CaClO^6 + n Aq$ , cristallise en aiguilles, qui perdent leur eau de cristallisation vers 75 degrés. A une température plus élevée il se décompose.

Le *sel de zinc*,  $C^3H^6ZnClO^6 + H^2O^2$ , cristallise en prismes rhombiques peu solubles dans l'eau.

### 3° Acide- $\gamma$ .



L'acide hypochloreux, en solution aqueuse, se fixe aisément sur l'acide isocrotonique, en donnant un acide chloroxybutyrique qu'on extrait au moyen de l'éther; il se forme en même temps un peu de l'acide- $\beta$ ; on les sépare en passant par leurs sels de zinc, celui de l'acide- $\beta$  étant beaucoup moins soluble.

L'acide  $\gamma$  est liquide. Il donne par la potasse alcoolique l'acide  $\gamma$ -méthylglycidique,  $C^3H^6O^6$ .

Le *sel de zinc*, qui est gommeux, est très soluble dans l'eau (M.).

*Acide α-bromoxybutyrique.*Équiv...  $C^8H^7BrO^6$ .Atom...  $C^4H^7BrO^3 = CH^3.CH(OH).CHBr.CO^2H$  (?).

Obtenu par Koller en faisant bouillir avec 10 parties d'eau l'acide α-β-dibromobutyrique,  $C^8H^6Br^2O^4$ , en atomes :



Suivant Melikow, le même corps prend naissance lorsqu'on fixe une molécule d'acide bromhydrique sur l'acide β-méthylglycidique.

Il cristallise en longs prismes, fusibles à 90 degrés (M.), solubles dans l'éther. L'eau bouillante le transforme en acide dioxybutyrique.

Le même acide ou un isomère se forme lorsqu'on fait bouillir l'acide α-β-dibromobutyrique, avec une solution étendue de carbonate sodique ; il passe à la distillation de l'aldéhyde propylique et de l'α-bromopropylène, tandis que le résidu contient un acide bromhydroxybutyrique (Erlenmeyer et Müller).

## IV

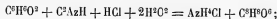
## ACIDE OXYISOBUTYRIQUE.

Équiv...  $C^8H^8O^6$ .Atom...  $C^4H^8O^3 = (CH^3)^2.C(OH).CO^2H$ .

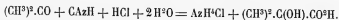
SYN. — *Acide acétonique.* — *Acide butyllactique.* — *Acide diméthylloxalique.*

## HISTORIQUE. — FORMATION.

Il a été observé pour la première fois par Wurtz, en 1859, dans l'oxydation de l'amyglycol au moyen de l'acide nitrique ; en raison de ses rapports de composition avec l'acide lactique, Wurtz lui donna le nom d'*acide butyllactique*, et il émit l'opinion qu'il était identique avec l'*acide acétonique* préparé peu de temps après par Städelé en faisant agir l'acide chlorhydrique sur un mélange d'acétone et d'acide cyanhydrique :



en atomes :



En chauffant un mélange d'oxalate de méthyle et d'iode de méthyle, en présence d'un excès de zinc amalgamé, Frankland et Duppa ont préparé syn-

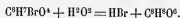
thétiquement un acide qu'ils ont considéré comme de l'acide oxalique dans lequel une molécule d'oxygène est remplacée par deux groupes méthyliques :



D'où le nom d'*acide diméthoxalique* imposé à ce dérivé de substitution, qui résulte en réalité de la réaction du zinc-méthyle sur l'éther oxalique :



Markownikow a démontré que les acides butyllactique, acétonique et diméthoxalique sont identiques avec l'acide qu'il a obtenu en 1866 en attaquant par l'eau de baryte l'acide isobromobutyrique, réaction qui donne naissance à l'*acide isoxybutyrique* ou *oxyisobutyrique* :



L'acide oxyisobutyrique a encore été obtenu :

1° Par Fittig, en faisant réagir la lessive de soude, de préférence à l'eau de baryte, sur l'acide isobromobutyrique ;

2° Par Meyer, en oxydant l'acide isobutyrique avec une dissolution alcaline de permanganate de potassium ;

3° Par Pinner, en oxydant avec le même réactif, mais en solution neutre, l'oxyde de mésityle de Kane,  $C^{12}H^{10}O^2$ , produit de condensation de l'acétone. Il se forme de l'acide acétique dans cette réaction :



4° Par Friedländer et Tiemann, en attaquant par l'acide azoteux l'acide amido-isobutyrique, dérivé du nitrile qu'on obtient lorsqu'on traite par une solution alcoolique d'ammoniaque le produit de l'action de l'acide cyanhydrique sur l'acétone :



5° Par Wilgerold, en distillant dans un courant de vapeur d'eau ou en chauffant à 180 degrés avec de l'eau l'acétone-chloroforme, qui n'est autre chose que le trichlorure oxyisobutyrique :



D'ailleurs, d'après le même auteur, dans la préparation de l'acétone-chloroforme, il y a formation d'un peu d'acides oxyisobutyrique et acétonaloxyisobutyrique.



## PRÉPARATION.

Pour préparer l'acide oxyisobutyrique par le procédé de Frankland et Duppa, on met avec du zinc amalgamé en excès, dans un appareil à reflux, un mélange formé de deux équivalents d'iodure de méthyle et d'un équivalent d'oxalate de méthyle; on chauffe pendant trois jours à 40-50 degrés, et on verse la masse dans l'eau, par petites portions, on filtre et on fait bouillir avec un excès de baryte caustique; on enlève l'iode dissous par l'oxyde d'argent et l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique.

Pour le préparer systématiquement, d'après la méthode de Städler, on abandonne pendant trois semaines un mélange d'acétone, d'acide cyanhydrique et d'acide chlorhydrique étendu; on chauffe alors le mélange dans un matras muni d'un réfrigérant, pendant trois jours environ; il ne faut pas faire bouillir à feu nu et jusqu'à siccité, l'acide acétonique étant volatil. Lorsque l'odeur de l'acétone a disparu, on épuise le produit par l'éther, on évapore celui-ci et on sature le résidu par le carbonate de zinc, ce qui fournit un sel peu soluble, facile à purifier; on le décompose par l'hydrogène sulfuré. A l'évaporation, il se dépose des aiguilles assez longues, qu'on achève de purifier par sublimation (Markownikow).

## PROPRIÉTÉS.

L'acide oxyisobutyrique est susceptible de cristalliser en longs prismes, hygroscopiques, fusibles à 79 degrés, bouillant vers 212 degrés (F. et D.); il commence à se sublimer vers 50 degrés; il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Oxydé par l'acide chromique, il fournit de l'anhydride carbonique, de l'acide acétique et de l'acétone; ce dernier corps prend encore naissance lorsqu'on fond l'acide avec la potasse caustique.

Les sels ont été étudiés par Markownikow.

Le *sel d'ammonium* est une masse feuilletée, très soluble dans l'eau.

Le *sel de calcium*, desséché à 120 degrés, a pour formule :



Il est en masses mamelonnées, formées d'aiguilles soyeuses. La solution aqueuse donne par l'alcool un précipité, qui se dissout à chaud pour se déposer par le refroidissement sous forme de petites aiguilles.

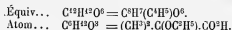
Le *sel de baryum*,  $\text{C}^8\text{H}^7\text{BaO}^6$ , plus soluble que le précédent, se dépose dans l'alcool étendu en aiguilles prismatiques.

Le *sel de zinc*,  $\text{C}^8\text{H}^7\text{ZnO}^6 + \text{H}^2\text{O}^2$ , est en lamelles hexagonales, peu solubles dans l'eau, même à chaud. A l'évaporation spontanée, sa dissolution l'abandonne en plaques quadrilatères, bien formées; il exige 160 parties d'eau pour se dissoudre, à la température de 15 degrés (Wurtz); il est à peine soluble dans l'alcool absolu.

Le *sel de plomb* cristallise en tables très solubles.

Le *sel d'argent*,  $C^8H^7AgO^6$ , est en lamelles brillantes, facilement solubles dans l'eau bouillante; sa solution aqueuse, lentement évaporée, l'abandonne en prismes aplatis. A la température ordinaire, il exige environ 14 parties d'eau pour se dissoudre.

#### ACIDE ÉTHOXYLISOBUTYRIQUE.



Lorsqu'on ajoute une solution alcoolique d'acide bromisobutyrique dans une solution alcoolique de potasse caustique, il s'établit une vive réaction et il se dépose du bromure de potassium; on refroidit d'abord, on termine la réaction au bain-marie, on sature la potasse libre par le gaz carbonique et on évapore à siccité. En sursaturant le résidu par l'acide sulfurique étendu, il se sépare un liquide huileux, qu'on distille avec la vapeur d'eau et qu'on purifie en passant par le sel sodique.

L'acide éthoxylisobutyrique est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée, pénétrante, d'une saveur brûlante. Sa densité à zéro est de 1,0211, de 1,0101 à 16 degrés. Il est peu soluble dans l'eau, même à l'ébullition, qui l'abandonne en grande partie par le refroidissement; il se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel de sodium* est une masse grenue, cristalline, très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de baryum*,  $2(C^{12}H^{11}BaO^6) + H^2O^2$ , cristallise en prismes transparents, volumineux, solubles dans l'eau et dans l'alcool, surtout à chaud.

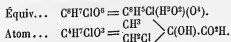
Le *sel de zinc*,  $C^{12}H^{11}ZnO^6$ , se dépose par le refroidissement de sa solution aqueuse concentrée en lamelles nacrées, solubles dans l'alcool. A la dessiccation, il se transforme en un sel basique, à peine soluble; le sel suivant présente le même caractère.

Le *sel de plomb*,  $2(C^{12}H^{11}PbO^6) + H^2O^2$ , est en beaux prismes transparents, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de cuivre* cristallise en lamelles vertes, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel d'argent*,  $C^{12}H^{11}AgO^6$ , cristallise dans l'eau bouillante en belles lamelles blanches, réunies en faisceaux.

#### ACIDE MONOCHLOROXYBUTYRIQUE.



Il a été préparé par Bischoff en faisant digérer avec de l'acide chlorhydrique fumant la combinaison cyanhydrique du monochloracétone. Melikow traite une

solution aqueuse d'acide méthacrylique par l'acide hypochloreux, jusqu'à coloration jaune :



On arrive au même résultat en attaquant l'acide  $\alpha$ -méthylglycidique,  $C^8H^6O^6$ , par l'acide chlorhydrique concentré (M.).

Il cristallise dans l'éther en longs prismes, transparents, fusibles à 106-107 degrés, bouillant à 230-235 degrés. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Une solution alcoolique de potasse le transforme en acide  $\alpha$ -méthylglycidique.

Le *sel de calcium*,  $C^8H^6CaClO^6 + H^2O^2$ , se dépose, à l'évaporation lente, en aiguilles hydratées, solubles dans l'eau, devenant anhydres vers 85 degrés (M.).

Le *sel de zinc*,  $C^8H^6ZnClO^6$ , se dépose lentement par concentration sous forme d'une poudre cristalline, soluble dans l'eau.

#### ACIDES DICHLOROXYISOBUTYRIQUES.

Équiv...  $C^8H^6Cl^2O^6 = C^8H^4Cl^2(H^2O^2)(O^4).$

Atom...  $C^8H^6Cl^2O^3.$

*Acide  $\alpha$ -dyssymétrique.*



Lorsqu'on traite le dichloracétone,  $C^6H^4Cl^2$ , obtenu à froid par l'action du chlore sur l'acétone pur, par l'acide cyanhydrique en solution aqueuse concentrée, il y a formation d'une cyanhydrine que l'acide chlorhydrique transforme au bain-marie en ammoniaque et en acide isoxybutyrique dichloré :



La solution étant épuisée par l'éther, ce véhicule laisse à l'évaporation un liquide huileux, qu'on reprend par l'éther, additionné de noir animal.

La solution étherée fournit alors de beaux cristaux soyeux, groupés en étoiles, ou en prismes épais, si l'on ajoute un peu d'alcool et si l'évaporation est lente.

Cet acide dichloré fond à 82-83 degrés ; il est sublimable, mais ne peut être distillé sans décomposition.

Le *sel d'ammonium*, obtenu en additionnant d'ammoniaque alcoolique la solution alcoolique de l'acide libre, cristallise en prismes, ou en masse feutrée, brillante. Il est très soluble dans l'eau.

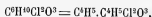
Le *sel de potassium* cristallise dans l'alcool en larges aiguilles.

Le *sel de baryum* reste après l'évaporation de sa solution aqueuse sous forme d'une masse cristalline. Légèrement chauffé, il se décompose avec formation de chlorure et de carbonate de baryum.

Lorsqu'on sature l'acide libre, en solution aqueuse, par le carbonate de plomb, il se dépose d'abord de petites agrégations cristallines, jaunes, sphéroïdales, puis des prismes transparents, assez volumineux; les premiers sont constitués par un *sel neutre*, les seconds par un *sel basique*.

Le *sel d'argent*,  $C^3H^5AgCl^3O^6$ , est un précipité blanc, cristallin, qu'on peut obtenir par une évaporation lente en aiguilles assez volumineuses. Il est peu soluble dans l'eau froide; l'eau chaude le décompose avec formation de chlorure d'argent.

L'*éther dichloré*,  $C^1H^4(C^3H^6Cl^3O^6)$ , en atomes :



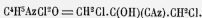
se prépare au moyen du gaz chlorhydrique sur l'acide dissous dans l'alcool et précipitation par l'eau.

Liquide huileux, coloré, distillant à 208-215 degrés, en se décomposant (Bischoff).

#### *Acide symétrique.*

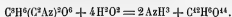


Suivant Adam et Grimaux, lorsqu'on ajoute un peu d'alcool à un mélange formé de 20 parties d'acide cyanhydrique et de 50 parties de dichloracétone symétrique et que, après douze heures de contact, on chauffe le tout pendant une douzaine d'heures au réfrigérant ascendant, à une température de 30 degrés, puis à 100 degrés pendant vingt-quatre heures, il y a formation d'une cyanhydrine symétrique,  $C^8H^5AzCl^3O^2$ , en atomes :



Pour la transformer en acide acétonique dichloré, on y ajoute deux volumes d'acide chlorhydrique, on sursature par le gaz chlorhydrique et on chauffe pendant douze heures au réfrigérant ascendant, puis on distille dans le vide, on épuise par l'éther et on évapore au bain-marie. Le résidu, qui constitue un liquide épais, fort acide, donne dans le vide des cristaux qu'on purifie par compression, dissolution dans l'eau et cristallisation dans le vide.

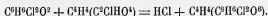
L'acide dichloracétonique, ainsi obtenu, se présente sous forme de longues lamelles transparentes, déliquescentes, fusibles à 91-92 degrés, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le cyanure de potassium le transforme en une cyanhydrine qui paraît donner à la saponification de l'acide citrique :



L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^3H^6Cl^3O^6)$ , en atomes :

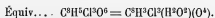


a été obtenu synthétiquement par Kelly en attaquant la dichlorhydrine glycérique par le chloroxycarbonate d'éthyle et l'amalgame de sodium :



Liquide, huileux, incolore, à odeur pénétrante, à saveur amère, plus dense que l'eau, insoluble dans le liquide, soluble dans l'alcool et dans l'éther, distillant sans décomposition à 225-230 degrés (Kelly).

*Acide trichloroxyisobutyrique.*



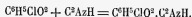
Obtenu par Bischoff en transformant le trichloracétone de Bouis en cyanhydrine et en saponifiant cette dernière par l'acide chlorhydrique.

Corps liquide, sirupeux, très instable.

*Acide chloroxybutyrique de Hörmann.*

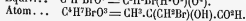
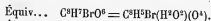


Lorsqu'on chauffe l'épichlorhydrine avec de l'acide cyanhydrique en excès pendant quatre à cinq jours, à une température de 120 à 150 degrés, les deux corps se combinent intégralement, avec formation d'un corps qui est le nitrile d'un acide chlorhydroxybutyrique :

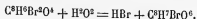


Ce corps, qui est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, ne peut être distillé; vers 200 degrés, il se carbonne et fournit à la sublimation du sel ammoniac. Saponifié par les acides minéraux, il fournit un acide chloroxybutyrique sirupeux, incristallisable, soluble dans l'eau, donnant avec les bases des sels amorphes. A la dessiccation, il perd de l'eau et se convertit, sans doute, dans l'anhydride correspondant.

*Acide bromoxyisobutyrique.*



Il a été obtenu par C. Kolbe en faisant bouillir l'acide dibromisobutyrique avec 10 parties d'eau :



Dans cette réaction, il se dégage de l'acide carbonique et il passe à la distillation de l'acide brométhacrylique, fusible à 63 degrés; on concentre le résidu et on l'épuise par l'éther; ce dernier abandonne à l'évaporation des aiguilles blanches, fusibles à 100-101 degrés.

L'acide bromoxyisobutyrique cristallise dans la benzine chaude en fines aiguilles, solubles dans l'éther, insolubles dans le sulfure de carbone. Il est peu stable, car il se décompose au contact des bases avec formation de bromures; cependant il n'est décomposé par l'eau qu'après une ébullition prolongée. Traité par l'amalgame, de sodium en présence de l'eau, il se convertit en acide oxyisobutyrique, fusible à 79 degrés.

## BIBLIOGRAPHIE

## DES ACIDES OXYBUTYRIQUES.

- ADAM et GRIMAU. — Préparation de l'acide dichloracétonique ou dichloroxyisobutyrique. *Soc. chim.*, XXXVI, 20.
- BALBIANO. — Acide chlorobutyrique dérivé de l'acide  $\beta$ -oxybutyrique. *Soc. chim.*, XXX, 356.
- BISCHOFF. — Dérivés de l'acétone : acide dichloroxyisobutyrique. *Soc. chim.*, XXVI, 174.
- CHANLAROW. — Sur le butyrolactone et l' $\alpha$ -éthyl-butyrolactone. *Soc. chim.*, XXXV, 282.
- DUVILLIER. — Sur les acides méthoxybutyrique et chloroxybutyrique et leurs dérivés. *Ann. chim. et phys.* [5], XVII, 527.
- EGHS et PETRIEW. — Sur l'acide bromobutyrique. *Soc. chim.*, XXIV, 453.
- ERLENMEYER et MÜLLER. — Acides organiques halogénés et hydroxylés. *Soc. chim.*, XXXVII, 459.
- FITTING. — Sur l'acide oxyisobutyrique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CC, 70.
- FITTING et RÖDER. — Anhydride oxybutyrique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXXVII, 22.
- FRANKLAND et DUFFA. — Action du zinc sur un mélange d'iode et d'oxalate de méthyle. *Soc. chim.*, II, 361.
- FRIEDEL et MACHUCA. — Sur l'acide bromobutyrique et sur l'acide qui en dérive. *Soc. chim.*, III, 266 (1861).
- FRIEDLANDER et TIEMANN. — Sur les amido-acides dérivés des cyanhydrines de l'acétone et du diéthylacétone. *Soc. chim.*, XXXVII, 356.
- FRÜHLING. — Sur l'acide  $\gamma$ -oxybutyrique. *Soc. chim.*, XXXIX, 67.
- GUTHZEIT. — Acide  $\alpha$ -oxybutyrique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCIX, 234.
- HELL et WALBAUER. — Action de la potasse alcoolique sur l'acide bromisobutyrique. *Soc. chim.*, XXVIII, 384.
- HÖRMANN. — Action de l'acide cyanhydrique sur l'épichlorhydrine. *Soc. chim.*, XXXIII, 19.
- KELLY. — Action du chloroxycarbonate d'éthyle sur les dérivés halogénés de la série grasse. *Soc. chim.*, XXX, 488.
- KOLBE. — Produits d'addition bromés des acides crotonique et méthacrylique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 403.
- KÜLTZ. — Acide  $\beta$ -oxybutyrique dans l'urine des diabétiques. *Zeitsch. für Biolog.*, XX, 165.
- LEY. — Oxydation des oxacides- $\alpha$  secondaires de la série glycollique. *Soc. chim.*, XXVII, 501.
- MARKOWNIKOW. — Sur l'isomérisie des acides organiques : acide isoxybutyrique. *Soc. chim.*, VII, 350.
- Sur l'acide acétonique de Städler. *Soc. chim.*, XI, 488.
- Nouvel acide isomérique de l'acide oxybutyrique ( $\alpha$ ). *Soc. chim.*, XII, 50.
- Oxydation de l'acide  $\alpha$ -oxybutyrique. *Soc. chim.*, XV, 264.
- Recherches sur les acides oxybutyriques. *Soc. chim.*, XIV, 256. — Oxydations; sels, *ibid.*, 257, 258.
- Oxydation de l'acide isobutyrique : formation d'acétone. *Soc. chim.*, XX, 91.
- MEYER. — Oxydation de l'acide isobutyrique au moyen du permanganate de potassium. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXIX, 240.
- MELIKOW. — Fixation de l'acide hypochloreux sur l'acide acrylique. *Soc. chim.*, XXXIV, 369.
- Addition de l'acide hypochloreux à l'acide  $\beta$ -crotonique. *Soc. chim.*, XXXIX, 448.
- Transformation des acides chloroxybutyriques en acides glycidiques. *Soc. chim.*, XLIII, 115.

- MINKOWSKI. — Présence de l'acide  $\beta$ -butyrique dans l'urine. *Fresenius, Zeits. für Analys. Chem.*, XXIV, 165.
- NAUMANN. — Sur l'acide  $\alpha$ -oxybutyrique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXIX, 115.
- PINNER. — Acide éthoxybutyrique. *Soc. chim.*, XXXIV, 369.
- Oxydation de l'oxyde de mésityle. *Soc. chim.*, XXXVIII, 287.
- POPOFF. — Oxydation de l'acide  $\alpha$ -oxybutyrique. *Soc. chim.*, XVI, 360.
- PRZIBTEK. — Synthèse de l'acide  $\alpha$ -oxybutyrique. *Soc. chim.*, XXVII, 265.
- SAYTSEW. — Formation de l'acide oxybutyrique normal par la réduction du chlorure de succinyle. *Soc. chim.*, XXII, 186.
- Anhydride oxybutyrique normal. *Soc. chim.*, XXXV, 681.
- Acide  $\gamma$ -oxybutyrique ou normal. *Soc. chim.*, XXXVII, 540.
- STÄDLER. — Recherches sur les acétones : acide acétonique. *Ann. chim. et phys.* [3], LVII, 495.
- WILLGERODT. — Transformation de l'acétone-chloroforme en acide oxyisobutyrique. *Soc. chim.*, XLIX, 259.
- WISLICENUS. — Sur l'acide  $\beta$ -oxybutyrique. *Soc. chim.*, XII, 377.
- Transformation de l'acide  $\beta$ -oxybutyrique en acide crotonique. *Soc. chim.*, XIII, 149.
- WURTZ. — Acide butyllactique. *Ann. chim. et phys.* [3], LV, 460.
- Transformation de l'aldol en acide  $\gamma$ -oxybutyrique. *Soc. chim.*, XX, 4.
-

## IV

## ACIDES OXYVALÉRIANIQUES.

Équiv...  $C^{10}H^{10}O^6 = C^{10}H^8(H^2O^2)(O^4)$ .Atom...  $C^5H^{10}O^3 = OH.C^4H^8.CO^2H$ .

## I

ACIDE  $\alpha$ -OXYVALÉRIANIQUE.Équiv...  $C^{10}H^{10}O^6$ .Atom...  $C^5H^{10}O^3 = CH^3.CH^2.CH^2.CH(OH).CO^2H$ .

Le nitrile correspondant a été préparé par Menozzi en chauffant graduellement, jusqu'à 100 degrés, l'aldéhyde butyrique pur avec une quantité calculée d'acide cyanhydrique pur à 40 pour 100. Après cinq à six heures de chauffe, on obtient un liquide réfringent, insoluble dans l'eau; on le traite par l'acide chlorhydrique, on épuise par l'éther, on évapore et le résidu est repris par une lessive de potasse; on porte à l'ébullition et on précipite par le sulfate de zinc; le sel de zinc est ensuite décomposé par l'hydrogène sulfuré.

Juslin chauffe en vase clos, à 70 degrés, l'aldéhyde butyrique avec le tiers de son poids d'acide cyanhydrique pur; il fait ensuite bouillir le nitrile avec trois fois son volume d'acide chlorhydrique fumant; la masse évaporée cède à l'éther un liquide huileux, peu coloré, incristallisable, représentant l'anhydride de l'acide  $\alpha$ -oxyvalérianique; on le dissout dans une lessive alcaline et on précipite par l'acide sulfurique étendu.

On peut aussi prendre pour point de départ l'acide valérianique normal, bouillant à 184-185 degrés. On le transforme en acide monobromé; celui-ci, additionné de trois fois son volume d'alcool et saturé de gaz chlorhydrique, engendre un liquide qui passe à 190-192 degrés, l' $\alpha$ -bromovalérianate d'éthyle :



Ce dérivé, saponifié au bain-marie par le carbonate sodique, puis traité par l'acide sulfurique, abandonne à l'éther ordinaire un liquide sirupeux, acide, qui laisse déposer dans le vide de grandes lamelles d'acide  $\alpha$ -oxyvalérianique (Juslin).

L'acide- $\alpha$  est déliquescent, sublimable, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il fond à 28-29 degrés (Juslin), à 31 degrés (Menozzi). Dans un air sec, il se transforme peu à peu en anhydride.

L' $\alpha$ -oxyvalérianate de calcium,  $C^{10}H^9CaO^6$  est un sel anhydre, qui cris-



tallise en fines aiguilles; l'eau froide, comme l'eau chaude, n'en prend que 3,6 pour 100; il est moins soluble dans l'alcool (M.).

Le *sel de baryum*,  $C^{10}H^9BaO^6 + Aq$ , est en lamelles brillantes, étoilées, assez solubles dans l'eau (J.).

Le *sel de cadmium* est anhydre. 100 parties d'eau ne dissolvent à 15 degrés que 0,832 partie de ce sel, et 0,983 à 100 degrés; il est plus soluble dans l'alcool (M.).

Le *sel de zinc*,  $C^{10}H^9ZnO^6 + H^2O^2$ , en atomes :



est sous forme d'une poudre amorphe, mais il cristallise avec le temps, lorsqu'il est préparé par précipitation. L'eau chaude l'abandonne par le refroidissement en longues aiguilles, brillantes, peu solubles. 100 parties d'eau à 15 degrés en prennent 0,736 et 1,041 à l'ébullition (M.); il est un peu plus soluble dans l'alcool.

Le *sel de cuivre*,  $C^{10}H^9CuO^6$ , est un sel bleu verdâtre, peu soluble dans l'eau. Il est ordinairement accompagné d'un peu de *sel basique*.

Le *sel d'argent*,  $C^{10}H^9AgO^6$ , cristallise en petits prismes brillants ou en petites écailles, qui noircissent à la lumière. Il est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, qui le décompose partiellement (J.). Traité par l'iodure d'éthyle, il donne un éther éthylique incolore, plus léger que l'eau, doué d'une odeur agréable, bouillant à 190 degrés, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther (M.).

#### *Acide trichloro-α-oxyvalérianique.*

Équiv...  $C^{10}H^7Cl^3O^6 = C^{10}H^5Cl^3(H^2O^2)(O^4).$

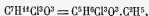
Atom...  $C^4H^7Cl^3O^3 = CH^3.CCl^2.CHCl.CH(OH).CO^2H.$

SYN. — *Acide trichlorovalérolactique.*

Il a été préparé synthétiquement par Bischoff et Pinner en faisant digérer avec de l'acide chlorhydrique concentré le cyanhydrate de butylchloral.

Sa solution aqueuse bouillante le dépose par le refroidissement en tables rhombiques, à peine solubles dans l'eau. Il est fort peu soluble dans l'eau froide, encore moins dans la benzine, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther. Traité par le zinc et l'acide chlorhydrique, il perd une molécule de chlore et se convertit en un acide ayant pour formule  $C^{10}H^7ClO^6$ . Il fond à 140 degrés.

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{10}H^7Cl^3O^3)$ , en atomes :



se prépare au moyen de l'acide libre, de l'alcool et du gaz chlorhydrique. Il cristallise en prismes fusibles à 40 degrés, bouillant à 255 degrés.

Le sel de sodium,  $C^{10}H^6NaCl^3O^2 + H^2O^2$ , se dépose en cristaux incolores, perdant leur eau de cristallisation à 100 degrés.

Le sel de plomb est sous forme d'une poudre amorphe (Pinner et Klein).

*Acide acétotrichlorovalérolactique.*

Équiv...  $C^4H^2O^2(C^{10}H^7Cl^3O^6) + H^2O^2$ .

Atom...  $C^7H^9Cl^3O^4.H^2O = C^4H^5Cl^3(OC^2H^3O).CO^2H + H^2O$ .

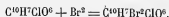
Obtenu par Pinner et Klein en faisant réagir l'anhydride acétique sur l'acide trichlorovalérolactique. Il cristallise en fines aiguilles, fusibles à 84 degrés, peu solubles dans l'eau froide; l'eau bouillante le décompose. Chauffé à 160 degrés, il perd de l'eau et se transforme en un liquide sirupeux.

*Acide dibromochloroxyvalérianique.*

Équiv...  $C^{10}H^7Br^2ClO^6 = C^{10}H^8Br^2Cl(H^2O^2)(O^4)$ .

Atom...  $C^7H^7Br^2ClO^3$ .

Il a été préparé par Pinner et Klein en ajoutant peu à peu du brome en léger excès dans une solution acétique d'acide angérolactique chloré :



Il est en cristaux fusibles à 169 degrés, solubles dans l'éther, insolubles dans la benzine, même bouillante.

## II

ACIDE  $\gamma$ -OXYVALÉRIANIQUE.

Équiv...  $C^{10}H^{10}O^6$ .

Atom...  $C^5H^{10}O^3 = CH^2.CH(OH).CH^2.CH^2.CO^2H$ .

L'acide allylacétique se dissout dans l'acide bromhydrique concentré avec une légère élévation de température. Ce produit d'addition est l'acide bromovalérianique :



composé qui se sépare par une addition d'eau. Chauffé avec de l'eau en tubes scellés ou au cohobateur, il se dédouble en acide bromhydrique et en valérolactone, qu'on peut isoler par l'éther et que l'eau de baryte bouillante convertit en oxyvalérianate de baryum (Messerschmidt) :



On obtient encore l'acide  $\gamma$ -oxyvalérianique :

1° Lorsqu'on chauffe à 200 degrés l'acide  $\gamma$ -oxypropylmalonique ou son anhydride. A 210 degrés, il distille un liquide incolore, bouillant à 206 degrés, que l'eau de baryte convertit en  $\gamma$ -oxyvalérianate de baryum. Dans cette réaction, il y a perte d'une molécule d'acide carbonique (Hjelt) :



2° Lorsqu'on réduit par l'amalgame de sodium l'acide lévulinique de Tollens,  $C^{10}H^8O^6$ , corps identique avec l'acide acétopropionique de synthèse. Il faut employer 60 parties d'amalgame de sodium à 4 pour 100 pour 1 partie d'acide lévulinique dissoute dans 50 parties d'eau refroidie à zéro. On obtient ainsi le valérolactone de Messerschmidt. Si la réduction a lieu en solution acide, elle est plus complète, et on n'obtient que l'acide valérianique normal (Wolff). C'est même, d'après Wolff et Neugebauer, le meilleur moyen de préparation de l'acide- $\gamma$ .

Pour préparer l'acide- $\gamma$ , on traite l'acide lévulinique, additionné de son volume d'eau, par portions de 10 grammes, par 300 grammes d'amalgame de sodium à 4 pour 100, ajoutés peu à peu dans l'espace de douze à quinze jours; on ajoute un peu d'acide sulfurique à la solution aqueuse, on porte à l'ébullition, on neutralise par le carbonate sodique et on épuise au moyen de l'éther. Déshydratée par la potasse, la solution étherée abandonne à la distillation le valérolactone à une température de 205-206 degrés.

L'acide libre est très instable : il perd de l'eau dès la température ordinaire pour se transformer en anhydride interne ou lactone. On ne connaît donc guère que ses sels.

Le *sel de calcium*,  $C^{10}H^9CaO^6$  (à 80 degrés), est une masse amorphe, très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

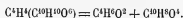
Le *sel de baryum*,  $C^{10}H^9BaO^6$ , présente les mêmes caractères. Il est anhydre à 100 degrés (M.).

L'*oxyvalérianate d'argent*,  $C^{10}H^9AgO^6$ , se prépare en dissolvant le lactone dans une lessive de soude, neutralisant par l'acide azotique et précipitant par l'azotate d'argent; on le fait cristalliser dans l'eau bouillante. Il est alors en grosses aiguilles, facilement solubles dans l'eau chaude (Neugebauer).

L'*ether éthylique*,  $C^4H^4(C^{10}H^{10}O^6)$ , en atomes :



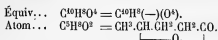
s'obtient en attaquant le sel précédent par l'iodure d'éthyle, non en excès. C'est un liquide incolore, mobile, insoluble dans l'eau, qui se décompose à la distillation en alcool et valérolactone :



Il absorbe lentement le gaz ammoniacal pour se transformer en  $\gamma$ -oxyvaléramide,  $C^{10}H^9(AzH^3)O^4$ , corps qui cristallise dans l'alcool étheré en lamelles

nacrées, fusibles à 50 degrés, et qu'il dégage du valérolactone au-dessus de 200 degrés (N.).

*Anhydride  $\gamma$ -oxyvalérianique.*

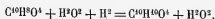


SYN. — *Lactone  $\gamma$ -oxyvalérianique. — Valérolactone- $\gamma$ .*

On a vu plus haut son mode de préparation.

C'est un liquide incolore, bouillant à 207 degrés, soluble dans l'eau, encore liquide à —18 degrés; sa densité est de 1,072 à zéro (M.); son odeur est faible, non désagréable. Ses solutions alcalines et les carbonates alcalins, à l'ébullition, le transforment en  $\gamma$ -oxyvalérianates. D'après Fittig et Rühlmann, l'eau bouillante le convertit partiellement en acide  $\gamma$ -oxyvalérianique; l'état d'équilibre est atteint lorsque 6,6 pour 100 du lactone ont été hydratés, pour une solution de 6 grammes de lactone dans 36 grammes d'eau.

Chauffé à 250 degrés avec de l'acide iodhydrique concentré et du phosphore, le valérolactone se change en acide valérianique normal :



Toutefois, il se produit dans cette réaction une huile neutre, plus dense que l'eau, mais qui n'a pas été étudiée.

Avec l'acide azotique étendu, on obtient de l'acide succinique, comme produit principal d'oxydation (M.). Traité par l'alcoolate de sodium, il y a formation d'un acide ayant pour formule  $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{O}^8$ .

D'après Dubois et Morris, l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique s'unit molécule à molécule aux lactones pour engendrer les amides des oxyacides- $\gamma$ , et non le sel ammoniacal correspondant : le produit de la réaction est un amide et non un acide amidé, car il ne donne pas avec les bases de sels métalliques. C'est ainsi qu'en saturant de gaz ammoniac à zéro une solution alcoolique de valérolactone, puis en chauffant à 100 degrés, en tubes scellés, on obtient un liquide qui abandonne à l'évaporation une masse cristalline, déliquescence, fusible à 56 degrés, peu soluble dans l'éther et dans le chloroforme, le  *$\gamma$ -oxyvalérianamide* :



Le même corps prend naissance, et non le sel ammoniacal, lorsqu'on dissout le valérolactone dans l'ammoniaque aqueuse et qu'on effectue l'évaporation dans le vide, sous la cloche sulfurique. Chauffé vers 160 degrés, il reproduit ses générateurs; même dédoublement sous l'influence des alcalis et des acides étendus.

*Divalolactone.*Équiv...  $C^{20}H^{14}O^6 = C^{10}H^6O^3(C^{10}H^8O^4)$ .Atom...  $C^{10}H^{14}O^3$ .

Obtenu par Rasch en faisant réagir l'éthylate de sodium sur le valérolactone.

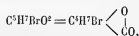
Masse cireuse, déliquescente, très soluble dans les dissolvants usuels, fondant à 32 degrés et ne distillant que difficilement, même dans le vide.

Chauffé à 80-90 degrés avec de la soude, il se convertit en acide *divalonique*,  $C^{20}H^{16}O^8$ , corps qui cristallise dans l'éther en tables hexagonales, fusibles à 130 degrés.

*Acide bromoxyvalérianique.*Équiv...  $C^{10}H^9BrO^6 = C^{10}H^7Br(H^2O^2)(O^4)$ .Atom...  $C^5H^9BrO^3 = CH^3.CH(OH).CHBr.CH^2.CO^2H(?)$ .

L'anhydride de cet acide a été préparé par Messerschmidt en faisant bouillir avec de l'eau l'acide dibromovalérianique, résultant de l'addition du brome à l'acide allylacétique.

Le *bromovalérolactone*,  $C^{10}H^7BrO^4$ , en atomes :



est un liquide oléagineux, jaunâtre, assez difficilement soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther ; sa solution aqueuse est neutre et précipitable par le carbonate de potassium. Bouilli avec de l'eau de baryte, il se convertit en *dioxyvalérianate de baryum*,  $C^{10}H^9BaO^8$ , sel amorphe dont la solution aqueuse est précipitée par l'alcool sous forme d'une masse qui devient peu à peu très dure et porcelanée (M.).

## III

ACIDE  $\alpha$ -MÉTHYL- $\alpha$ -OXYBUTYRIQUE.Équiv...  $C^{10}H^{10}O^6 = C^{10}H^7(C^3H^3)(H^2O^2)(O^4)$ .Atom...  $C^5H^{10}O^3 = C^3H^3.C(CH^3)(OH).CO^2H$ .

SYN.—*Acide éthométhoxalique.*—*Acide méthyléthoxalique.*—*Acide éthylméthylloxacétique.*

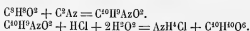
Frankland et Duppa ont réalisé la synthèse de l'éther correspondant, dès l'année 1865, en faisant réagir le zinc granulé pendant quelques jours, à une température de 35 à 40 degrés, sur un mélange d'oxalate d'éthyle, d'iodures

de méthyle et d'éthyle, dans des proportions équimoléculaires. Il se forme un liquide huileux, qui se prend en masse cristalline par le refroidissement; on y ajoute de l'eau, tant qu'il se produit une effervescence, puis on distille: l'éther éthométhoxalique passe à 165-166 degrés; on le saponifie par une lessive alcaline ou par l'eau de baryte.

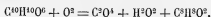
Il se forme encore :

1° Lorsqu'on oxyde au moyen du permanganate de potassium l'acide méthyléthylacétique, préparé d'après la méthode de Sauer (Miller);

2° Lorsqu'on chauffe en tubes scellés, à 70-80 degrés, le méthyléthylacétone avec de l'acide cyanhydrique anhydre, ce qui fournit un nitrile qu'on saponifie par l'acide chlorhydrique (Böcking) :



Il est sous forme d'une masse cristalline, fusible à 66 degrés (B.), à 68 degrés (M.); il se sublime un peu au-dessous de 100 degrés. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Oxydé par le mélange chromique, en solution acétique, il donne de l'acide carbonique et du méthyléthylacétone :



L'acide iodhydrique le réduit lentement avec production d'acide méthyléthylacétique (B.). Chauffé à 150 degrés avec de l'acide sulfurique étendu, il fournit de l'acide méthylcrotonique,  $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{O}^4$  (M.).

Le sel de baryum,  $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{BaO}^6$  (à 100 degrés), est une poudre cristalline, soluble dans l'eau.

Le sel de zinc,  $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{ZnO}^6$ , est un précipité peu soluble dans l'eau, même à l'ébullition, insoluble dans l'alcool.

Le sel d'argent,  $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{AgO}^6$ , est à peine soluble.

### Dérivés chlorés.

#### Acide $\beta$ -chloro- $\alpha$ -méthyl- $\alpha$ -oxybutyrique.

Équiv...  $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{ClO}^6$ .

Atom...  $\text{C}^8\text{H}^8\text{ClO}^3 = \text{CH}^3.\text{CHCl}.\text{C}(\text{CH}^3)(\text{OH}).\text{CO}^2\text{H}.$

En fixant l'acide hypochloreux sur l'acide angélique, Melikow a obtenu deux acides chlorés isomériques ou *acides chloroxyvalériques*, dont l'un fond à 75 degrés, l'acide  $\beta$ -chloro- $\alpha$ -méthyl- $\alpha$ -oxybutyrique, et l'autre à 103 degrés, l'acide  $\alpha$ -chloro- $\beta$ -oxyvalérique. Ils diffèrent non seulement par leur point de fusion, mais aussi par les caractères de leurs sels de zinc et en ce qu'ils fournissent par la potasse alcoolique deux *acides diméthylglycidiques* très différents. On les sépare d'ailleurs par leurs sels de zinc, qui sont très inégalement solubles.

Le sel le moins soluble cristallise en petits prismes ou en tables.

L'acide lui-même, fusible à 75 degrés, cristallise en prismes déliés, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il est identique avec celui qu'on obtient en fixant l'acide chlorhydrique sur l'acide  $\alpha\beta$ -diméthylglycidique, fusible à 62 degrés, et donne naissance à cet acide lorsqu'on l'attaque par la potasse alcoolique (Melikow et Petrinko Kritschenko).

L'acide  $\alpha$ -chloro- $\beta$ -oxyvalérique, dont le sel de zinc est très soluble et amorphe, cristallise en prismes quadratiques, fusibles à 103 degrés. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le sel de potassium,  $C^{10}H^8ClKO^6$ , cristallise dans l'alcool à 90 degrés en prismes pointés.

Le sel d'argent est un précipité cristallin, décomposable par l'eau chaude, avec séparation de chlorure d'argent.

Comme son isomère, l'acide tiglique fournit des dérivés d'addition, l'acide  $\beta$ -chloré ci-dessus et un acide  $\alpha$ -chloré fusible à 111°,5.

L'acide  $\alpha$ -chloro- $\alpha$ -méthyl- $\beta$ -oxybutyrique, fusible à 111°,5, est également cristallisé, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le sel de potassium,  $C^{10}H^8ClKO^6$ , est soluble dans l'alcool absolu, décomposable par les alcalis, avec formation de chlorure de potassium.

Le sel d'argent est cristallisable, soluble dans l'eau.

La potasse alcoolique convertit cet acide  $\alpha$ -chloré en acide  $\alpha\beta$ -diméthylglycidique, tandis qu'elle donne avec l'acide  $\alpha$ -chloroxyvalérique, dérivé de l'acide angélique, un acide glycidique incristallisable, ainsi que des sels, fixant les éléments de l'acide chlorhydrique pour engendrer un acide  $\beta$ -chloroxyvalérique, cristallisant en grandes lames fusibles à 92 degrés (M. et PK.).

#### IV

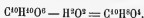
##### ACIDE $\alpha$ -MÉTHYL- $\beta$ -OXYBUTYRIQUE.

Équiv...  $C^{10}H^{10}O^6 = C^{10}H^7(C^2H^3)(H^2O^2)(O^4)$ .

Atom...  $C^5H^{10}O^3 = CH^3.CH(OH).CH(CH^3).CO^2H$ .

Il a été préparé par Rohrbeck en attaquant par l'amalgame de sodium, en solution alcoolique, l'éther méthyldiacétique, bouillant à 185-186 degrés; on opère à froid et on neutralise de temps en temps par l'acide sulfurique.

L'acide libre est mis en liberté par l'acide sulfurique et enlevé au moyen de l'éther ordinaire; celui-ci l'abandonne à l'état sirupeux; il reste encore liquide à -20 degrés; mais dans une atmosphère sèche, il se transforme partiellement en anhydride. A la distillation, ou chauffé à 110 degrés avec de l'acide iodhydrique, il se convertit en acide  $\alpha$ -méthylcrotonique, identique à celui que Frankland et Duppa ont retiré de l'acide éthométhoxalique :



Le sel de sodium,  $C^{10}H^9NaO^6$  (à 100 degrés), est une poudre cristalline, qui

fond à 210 degrés (Miller). Une solution alcoolique bouillante l'abandonne par le refroidissement en aiguilles anhydres (Rohrbeck).

Le *sel de baryum*,  $2\text{C}^{10}\text{H}^9\text{BaO}^2 + \text{H}^2\text{O}^2$ , se dépose en aiguilles solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent*,  $\text{C}^{10}\text{H}^9\text{AgO}^6$ , cristallise en lamelles, à peine solubles dans l'eau (R.).

Suivant Ley, lorsqu'on fait bouillir l'acide bromovalérianique, dérivé de l'acide valérianique actif, avec de l'eau de baryte, on obtient un acide sirupeux, identique avec le précédent. Toutefois, le *sel d'argent* serait amorphe et le *sel de cuivre* se déposerait sous forme de tablettes hexagonales.

## V

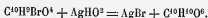
ACIDE  $\alpha$ -OXYISOVALÉRIANIQUE.

Équiv...  $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^6$ .

Atom...  $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^3 = \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix} \rangle \text{CH}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}^2\text{H}.$

SYN.—Acide oxy-isobutylformique.—Acide valérolactique.—Acide pseudopropylhydroxalique.

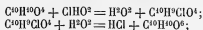
Il a été obtenu en 1866 par Fittig et Clark en faisant bouillir avec l'oxyde d'argent l'acide bromisovalérianique :



Il prend encore naissance :

1° En traitant le même acide bromé par les alcalis (Smith et Sachtleben), par exemple, avec une solution de potasse aqueuse concentrée ;

2° En faisant bouillir avec de l'eau de baryte l'acide valérique monochloré, préparé en mélangeant molécules égales de valérate de sodium et d'acide hypochloreux en solution aqueuse :

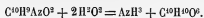


3° A l'état d'éther, lorsqu'on traite par le zinc et l'éther isopropylodhydrique l'éther oxalique, d'abord à froid, puis au bain-marie (Markownikow). Dans cette réaction, il se forme surtout de l'éther oxysocaprylique ;

4° A l'état de nitrile, lorsqu'on fait réagir l'acide cyanhydrique sur l'aldéhyde isobutylique :



En chauffant ce dérivé, pendant trois quarts d'heure, avec trois fois son volume d'acide chlorhydrique concentré, le liquide renferme l'acide libre, qu'on peut enlever par l'éther :



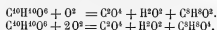


L'acide oxyisovalérianique cristallise en tablettes rhombiques, incolores, transparentes, volumineuses. Il fond à 80 degrés en un liquide incolore (F. et C.), à 82 degrés (Schmidt et Sachtleben), à 83 degrés (Lipp), à 86 degrés (Ley et Popow); il se sublime déjà lentement au voisinage de 100 degrés; il est très soluble dans l'eau, mais non déliquescent, également très soluble dans l'alcool et l'éther.

L'acide chlorhydrique concentré, vers 100 degrés, le dédouble en acide formique et aldéhyde isobutylique, et il en est de même avec l'acide sulfurique étendu à une température de 140 degrés :



Le mélange chromique le dédouble en acide carbonique, aldéhyde isobutylique et acide isobutylique (Ley) :



L'*α*-oxyisovalérianate de sodium,  $C^{10}H^9NaO^6$ , se prépare en précipitant exactement le sel calcique par le carbonate sodique. Il se sépare de sa solution concentrée en cristaux mamelonnés, très solubles dans l'eau et dans l'alcool (F. et C.).

Le *sel de calcium*,  $C^{10}H^9CaO^6 + H^2O^2$ , s'obtient simplement en saturant l'acide libre par le carbonate de chaux, et en évaporant jusqu'à cristallisation. Il est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool. D'après Lipp, il peut retenir deux molécules d'eau, qu'il perd dans le vide ou sous la cloche sulfurique (F. et C.).

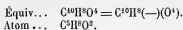
Le *sel de baryum*,  $C^{10}H^9BaO^6$ , cristallise difficilement; il est soluble dans l'eau. Il peut servir à préparer les sels de zinc et de cuivre au moyen des sulfates correspondants.

Le *sel de magnésium*,  $C^{10}H^9MgO^6 + H^2O^2$ , cristallise en prismes, encore moins solubles dans l'eau que le sel calcique; il n'est guère plus soluble à chaud qu'à froid.

Le *sel de zinc*,  $C^{10}H^9ZnO^6$ , est peu soluble dans l'eau, même à chaud. A l'évaporation, il se dépose en masses feuilletées, volumineuses, rappelant celles du valérianate de zinc.

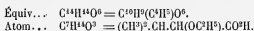
Le *sel de cuivre*,  $C^{10}H^9CuO^6 + Aq$ , est en prismes quadrangulaires bien formés, ou en lamelles microscopiques, d'un vert clair, transparentes, peu solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent*,  $C^{10}H^9AgO^6$ , est un précipité blanc, volumineux, soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne dans l'obscurité en cristaux incolores. Le précipité ne se forme pas avec des liqueurs étendues. Il est altéré par la lumière et fort peu soluble dans l'eau froide (Schlebusch). Traité par l'éther iodhydrique, il donne l'*éther valérolactique*,  $C^4H^1(C^{10}H^{10}O^6)$ , liquide incolore, mobile, plus léger que l'eau, distillant à 175 degrés (S. et S.).

*Anhydride valérolactique.*

SYN. — *Valérolactide.*

Le chlorure de phosphore n'agit pas comme déshydrant sur l'acide oxyisovalérianique : la réaction est complexe et donne naissance à un dérivé chloré. Chauffé à 200 degrés, il y a perte d'une molécule d'eau et le composé qui en résulte n'est pas un acide de la série acrylique ; c'est un corps neutre, qui cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, fusibles à 136 degrés, sublimables en aiguilles soyeuses ; il passe à la distillation vers 230 degrés. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau. Il n'est attaqué ni par l'ammoniaque, ni par les alcalis dilués (S. et S.).

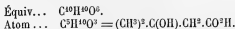
*Acide  $\alpha$ -éthoxyisovalérianique.*

Obtenu par Duvillier à l'état d'éther en faisant réagir l'alcolate de sodium sur l'éther  $\alpha$ -bromisovalérianique.

Les sels correspondants sont solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le sel de zinc est une masse résineuse, peu soluble dans l'eau bouillante, dans laquelle il fond, soluble dans l'éther.

## VI

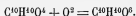
ACIDE  $\beta$ -OXYISOVALÉRIANIQUE.

SYN. — *Acide  $\beta$ -oxyisobutylformique.*

## HISTORIQUE. — PRÉPARATION.

En soumettant à l'oxydation l'acide isovalérianique au moyen du permanganate de potassium, Neubauer avait obtenu, indépendamment des acides carbonique, acétique et butyrique, une petite quantité d'un acide volatil, qui se condensait, vers la fin de l'opération, sous forme de cristaux dans le réfrigérant. Il le regarda comme un acide angélique, mais c'est en réalité de l'acide diméthylacrylique,  $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{O}^4$ .

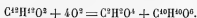
En répétant cette expérience, Miller a constaté que le produit d'oxydation ne contient pas d'acide diméthylacrylique tout formé, mais un nouvel acide oxyisovalérianique, qu'on peut extraire en acidulant la liqueur par l'acide sulfurique et en l'agitant ensuite avec de l'éther. C'est donc un simple produit d'oxydation :



Au lieu d'épuiser le liquide par l'éther, si on le soumet à la distillation après l'avoir additionné d'un excès d'acide sulfurique, on ne recueille plus, vers la fin de l'opération, que de l'acide diméthylacrylique, lequel dérive évidemment de l'acide-alcool par perte d'une molécule d'eau :



En 1876, A. et M. Saytzev ont soumis à l'oxydation l'allyldiméthylcarbinol, alcool tertiaire résultant de l'action du zinc et de l'acétone sur l'éther allyl-iodhydrique : si l'action est vive, il y a production d'acétone, d'acides carbonique et acétique; mais, si l'on modère la réaction, on n'obtient guère que de l'acide formique et un acide oxyisovalérianique :



Ce dernier se transforme en acide diméthylacrylique lorsqu'on attaque son éther éthylique par le trichlorure de phosphore (Semlianizin et Saytzev). Miller a constaté l'identité des deux acides-alcools par la comparaison de leurs sels cuivriques. A la vérité, celui qui dérive de l'oxyacide provenant de l'acide isovalérianique cristallise dans le système rhombique avec une molécule d'eau, qu'il perd à 100 degrés, tandis que le sel de l'acide de Saytzev est décrit comme étant hexagonal et anhydre; mais, lorsqu'on évapore la solution du premier au bain-marie, il devient anhydre et hexagonal; à l'évaporation spontanée, la solution de ce dernier fournit des cristaux rhombiques, ayant pour formule :



Les deux acides sont donc identiques (Miller).

Schirokow le prépare en oxydant l'allyldiméthylcarbinol au moyen du permanganate de potassium, procédé qui fournit jusqu'à 42 pour 100 de la quantité théorique, tandis que l'oxydation par le mélange chromique n'en donne que 25 pour 100.

#### PROPRIÉTÉS.

L'acide  $\beta$ -oxyisovalérianique, comme la plupart de ses congénères, se présente sous forme d'un liquide sirupeux, susceptible de se convertir à la longue en une masse cristalline, déliquescante, non volatile, sans décomposition dans la vapeur d'eau; toutefois Saytzev n'a pu l'obtenir à l'état cristallin. A la

distillation, avec de l'acide sulfurique étendu, il perd de l'eau et se convertit en acide diméthylacrylique, fusible à 69-70 degrés. Traité par le mélange chromique, il se scinde en acétone, acides carbonique et acétique. L'acide iodhydrique le convertit en acide  $\beta$ -iodovalérianique :



Le  $\beta$ -oxyisovalérianate de calcium,  $C^{10}H^9CaO^6 + CH^2O^2$ , est un sel amorphe, fort soluble dans l'eau ; il se déshydrate aisément et cristallise alors en petites aiguilles (Saytzev).

Le sel de baryum,  $C^{10}H^9BaO^6$  (à 100 degrés), cristallise en prismes très solubles dans l'eau.

Le sel de zinc,  $C^{10}H^9ZnO^6$  (à 100 degrés), présente les mêmes caractères que le précédent.

Le sel de cuivre,  $C^{10}H^9CuO^6 + H^2O^2$ , se dépose par une évaporation lente en prismes rhombiques (M.) ; mais au bain-marie, on n'obtient plus que des lamelles hexagonales, anhydres, d'ailleurs très solubles (S.).

Le sel d'argent,  $C^{10}H^9AgO^6$ , cristallise en aiguilles ou en prismes rhombiques, très stables et fort solubles. Traité par l'éther iodhydrique, il fournit l'éther  $\beta$ -oxyisovalérianique :



corps bouillant à 180 degrés, et que le chlorure de phosphore convertit en éther diméthylacrylique :



## VII

### ACIDE DE HJELT.

Équiv...  $C^{10}H^{10}O^6$ .

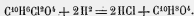
Atom...  $C^5H^{10}O^3$ .

Lorsqu'on traite l'acide pyrotartrique par le perchlorure de phosphore, il y a formation d'oxychlorure, qu'on peut séparer par distillation, et il reste comme résidu un chlorure de pyrotartryle ayant pour formule  $C^{10}H^6Cl^2O^4$  :



Ce dichlorure est sous forme d'une huile incolore, bouillant à 190-195 degrés, reproduisant lentement son générateur sous l'influence de l'eau. Traité en solution éthérée par l'acide acétique et l'amalgame de sodium, par la méthode de Saytzev, il abandonne à l'éther un résidu qu'on additionne d'eau et qu'on débarrasse d'un peu d'acide acétique au moyen du carbonate de potassium.

Après un nouveau traitement à l'éther, il reste une huile neutre, bouillant à 203-205 degrés, ayant pour formule  $C^{10}H^8O^4$  :



Ce produit de réduction possède une odeur lactonique; il reste liquide dans un mélange réfrigérant; il exige 5 à 6 parties d'eau pour se dissoudre à la température ordinaire. Bouilli avec de l'eau de baryte, il fournit un *sel de baryum* gommeux, anhydre à 100 degrés, ayant pour formule  $C^{10}H^8BaO^6$ . C'est donc l'anhydride d'un acide oxyvalérianique, isomérique ou identique avec l'un des acides qui précèdent.

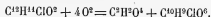
## VIII

### ACIDE CHLOROXYVALÉRIANIQUE.

Équiv...  $C^{10}H^9ClO^6$ .

Atom...  $C^5H^9ClO^3$ .

Suivant Lopatkin, le produit de la réaction de l'iodure d'allyle et du zinc sur l'épichlorhydrine est un alcool chloré ayant pour composition  $C^{12}H^{11}ClO^2$ . Soumis à l'oxydation au moyen du mélange chromique, à basse température, il fournit de l'acide formique et un acide chloré ayant pour formule  $C^{10}H^9ClO^6$  :



Le *sel de sodium*,  $C^{10}H^8NaClO^6 + H^2O^2$ , est une masse mamelonnée, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de baryum*,  $C^{10}H^8BaClO^6 + H^2O^2$ , possède les mêmes caractères que le précédent. Sous la cloche sulfurique, il perd trois molécules d'eau, et la dernière à 100 degrés.

## BIBLIOGRAPHIE

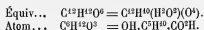
### DES ACIDES OXYVALÉRIANIQUES.

- BISCHOFF et PINNER. — Sur le cyanhydrate de chloral et l'acide trichlorolactique qui en dérive. *Soc. chim.*, XVII, 314.  
 — Acides trichlorolactique et trichlorangélique. *Soc. chim.*, XVII, 414.  
 BÖCKING. — Synthèse de l'acide éthylméthoxyacétique. *Soc. chim.*, XXXV, 614.  
 CHAPMANN et SMITH. — Oxydation des acides-alcools. *Zeits. für Chem.*, 440 (1867).  
 CLARCK et FITTIG. — Acide oxyisovalérianique. *Soc. chim.*, VI, 335; *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXIX, 206.  
 DUBOIS, MORRIS et RASCH. — Action de l'ammoniaque sur les lactones. *Soc. chim.*, [3], IV, 507.  
 DUPPA et FRANKLAND. — Recherches sur les acides de la série lactique. *Soc. chim.*, VI, 132.  
 — Synthèses d'acides de la série lactique. *Soc. chim.*, X, 398.  
 DUVILLIER. — Acide éthoxyvalérianique. *Soc. chim.*, XXX, 506.  
 — Acide méthoxybutyrique normal et ses dérivés. *Soc. chim.*, XXXI, 515; XXXIV, 180.  
 — Acide isovalérianique, *ibid.*, 204.

- FITTING et RUHLMANN. — Action de l'eau et de l'acide iodhydrique sur le valérolactone. *Soc. chim.*, XLV, 285.
- GRODZKI. — Valérolactone de l'acide pyroligneux. *Soc. chim.*, XLIV, 276.
- HANSHOFFER. — Cristallisation de l'acide  $\alpha$ -oxyvalérianique. *Jahresb. der Chem.*, 809 (1880).
- HJELT. — Sur l'acide oxypropylmalonique et l'acide oxyvalérianique qui en dérive. *Soc. chim.*, XXXVIII, 289.
- Réduction du chlorure de pyrotartryle. *Soc. chim.*, XLII, 404.
- JUSLIN. — Acide  $\alpha$ -oxyvalérianique normal. *Soc. chim.*, XLV, 447.
- KLEIN et PINNER. — Chloral butylcyanhydrique. *Soc. chim.*, XXXII, 145.
- LEY. — Oxydation des oxacides- $\alpha$ . *Soc. chim.*, XXVII, 504.
- LEY et POPOW. — Oxydation des oxacides de la série grasse. *Soc. chim.*, XXIII, 310.
- LIPP. — Dérivés de l'aldéhyde isobutyrique : nitriles isovalérianiques. *Soc. chim.*, XXXIV, 573.
- LOPATKIN. — Action de l'iode d'allyle sur l'épichlorhydrine. *Soc. chim.*, XLI, 310; XLIII, 380.
- Acide chloroxyvalérianique. *Journ. für prakt. Chem.* [2], 396.
- MARKOWNIKOW. — Acides oxyisovalérianique et oxyisocaprylique. *Soc. chim.*, XV, 91.
- MELIKOW et PETRENKO. — Sur quelques dérivés des acides angélique et tiglique. *Soc. chim.* [3], IV, 551.
- MENOZZI. — Acide  $\beta$ -oxyvalérianique normal. *Soc. chim.*, XLIV, 276.
- MESSERSCHMIDT. — Acide allylacétique et valérolactone. *Soc. chim.*, XXXVII, 136.
- MILLER. — Oxydation de l'acide valérianique ordinaire. *Soc. chim.*, XXXII, 189.
- Acide méthyléthylloxacétique. *Soc. chim.*, XXXIII, 203.
- Acide hydroxyisobutylformique. *Soc. chim.*, XXXIV, 243.
- NEUBAUER. — Oxydation de l'acide valérique ordinaire. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CVI, 63.
- NEUGEBAUER. — Éther et amide de l'acide oxyvalérianique normal. *Soc. chim.*, XLV, 284.
- RASCH. — Valérolactone et divalolactone. *Soc. chim.* [3], IV, 506.
- ROHRBECK. — Dérivés de l'éther méthylidiacétique. *Soc. chim.*, XXV, 300.
- RÜCKER. — Acide acétylcrotonique. *Soc. chim.*, XXX, 265.
- SACHTLEBEN et SCHMIDT. — Acide isobutylformique. *Soc. chim.*, XXXII, 152.
- SAYTZEW. — Oxydation de l'allylméthylcarbinol. *Soc. chim.*, XXVII, 448.
- SCHLEBUSCH. — Acides gras chlorés. *Soc. chim.*, VIII, 441.
- SCHIROKOW. — Oxydation de l'allyldiméthylcarbinol. *Soc. chim.*, XXXIV, 227.
- SEMELIANZIN. — Allylméthylpropylcarbinol et acide  $\beta$ -méthylpropyléthylénolactique. *Soc. chim.*, XXXIV, 227.
- SEMELIANZIN et SAYTZEW. — Acide angélique obtenu par déshydratation de l'acide oxyvalérianique. *Soc. chim.*, XXXI, 200.
- WOLFF. — Valérolactone. *Soc. chim.*, XXXVII, 138.

## V

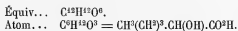
## ACIDES OXYCAPROIQUES.



On a décrit jusqu'à ce jour douze acides-alcools répondant aux formules ci-dessus. Deux d'entre eux, les acides  $\gamma$ -oxycaproïque et oxyisocaproïque sont remarquables par la facilité avec laquelle ils perdent de l'eau pour se transformer en anhydrides ou *lactones*; le premier même perd une molécule d'eau avec une telle facilité qu'il se décompose dès qu'on cherche à le mettre en liberté.

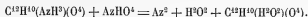
## I

## ACIDE LEUCIQUE.



## PRÉPARATION.

L'acide leucique a été découvert par Strecker en faisant réagir l'acide nitreux sur la leucine; celle-ci est un acide-alcali qui se transforme en acide-alcool par la substitution des éléments de l'eau à ceux de l'ammoniaque :



La leucine et son acide dérivent donc du glycol hexylique :



Pour préparer l'acide leucique, Waage dissout la leucine dans de l'eau bouillante, additionnée d'acide nitrique, puis dirige un courant d'acide nitreux dans la solution, tant qu'il se dégage de l'azote. Après le refroidissement, la liqueur brune est filtrée et agitée avec de l'éther; celui-ci, évaporé au bain-marie, laisse une mousse brune, non miscible à l'eau, qui se prend peu à peu en cristaux. On dissout l'acide brut dans l'eau bouillante et on précipite par une solution aqueuse d'acétate de zinc; le précipité, purifié par cristallisation dans l'alcool, est ensuite décomposé par l'hydrogène sulfuré. Évaporée jusqu'en consistance sirupeuse, la solution aqueuse laisse déposer l'acide libre sous forme d'aiguilles incolores.

Tudichum traite la solution aqueuse de leucine par l'acide azoteux, évapore en sirop, ajoute de la leucine pour fixer l'acide azotique libre, épuise ensuite la liqueur par l'éther. A l'évaporation, il reste un résidu qu'on dessèche d'abord au bain-marie, puis sous la cloche sulfurique; il contient une matière huileuse, dont on le débarrasse en le dissolvant dans l'eau et filtrant; la solution aqueuse laisse déposer par évaporation, et vers la fin dans l'air sec, l'acide leucique sous forme d'aiguilles nacrées, groupées en cercle. On peut encore passer par le sel plombique, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré.

L'acide leucique cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 73 degrés; lorsqu'il est fondu, il peut rester en surfusion jusqu'au voisinage de zéro. Sa saveur est amère, sa réaction fortement acide. Il est facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Chauffé graduellement, au-dessus de son point de fusion, il se sublime lentement vers 100 degrés; une portion se volatilise sans décomposition, une autre se déshydrate et reste sous forme d'un sirop qui ne se dissout plus dans l'eau qu'à l'ébullition, mais qui est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. A une plus haute température, il donne des vapeurs blanches, qui brûlent avec une flamme éclairante, et il reste un charbon facilement combustible.

## SELS.

L'acide leucique, comme l'acide lactique, est monobasique et mono-alcoolique. Il donne avec les bases des sels qui sont moins solubles dans l'eau que les lactates, mais plus solubles dans l'alcool.

Les *leucates d'ammonium* et de *potassium* sont incristallisables.

Le sel de *sodium* cristallise difficilement.

Le sel de *baryum*,  $C^{12}H^{14}BaO^6$ , est en cristaux lamellaires, anhydres. L'alcool le laisse déposer sous forme de lamelles soyeuses, incolores.

Le sel de *calcium*,  $C^{12}H^{14}CaO^6$ , est en aiguilles incolores, facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le sel de *magnésium* se dépose à l'évaporation en croûtes cristallines, peu solubles dans l'eau.

Le sel de *zinc*,  $2 C^{12}H^{14}ZnO^6 + H^2O^2$ , cristallise en petites paillettes brillantes, légères, soyeuses. Il se dissout dans 300 parties d'eau à 16 degrés et dans 204 parties à l'ébullition (W.). Suivant Körner et Menozzi, il ne retient qu'un équivalent d'eau lorsqu'on le fait cristalliser dans l'alcool; mais, lorsqu'il se dépose dans l'eau, à l'évaporation spontanée, il répond à la formule :



Le sel de *cobalt*,  $C^{12}H^{14}CoO^6$ , est en croûtes cristallines, d'un rouge clair, peu solubles dans l'eau, même à chaud.

Le sel de *cuivre*,  $C^{12}H^{14}CuO^6$ , est un précipité vert, floconneux, peu soluble dans l'eau, susceptible de cristalliser dans l'alcool en lamelles bleues très volumineuses (W.).

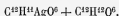
La sel *mercurique* se prépare par double décomposition, au moyen de



l'acide libre et de l'oxyde mercurique. Sel rougeâtre, peu soluble, facilement réduit, devenant aisément basique et insoluble.

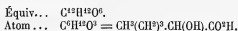
Le *sel de plomb*, obtenu par précipitation, est blanc, soluble dans l'eau, sauf une petite quantité d'un sel basique qui reste comme résidu. La solution aqueuse d'acide leucique n'est pas précipitée à chaud par l'acétate de plomb ; mais, par le refroidissement, la liqueur se trouble, laisse déposer un sel granuleux, qui se dissout plus facilement dans l'acétate plombique que dans l'eau. Il est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau, surtout à chaud, car l'eau précipite une solution alcoolique.

Le *sel d'argent*,  $C^{12}H^{14}AgO^6$ , préparé par double décomposition et repris par l'eau bouillante, est sous forme d'une masse cristalline, incolore, anhydre, assez soluble dans l'eau. Il noircit lorsqu'il reste au sein de l'eau mère dans laquelle on l'a précipité. En traitant l'acide leucique par du carbonate d'argent, récemment précipité, et en évaporant la solution dans le vide, il se dépose des cristaux qui paraissent avoir pour formule :

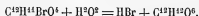


## II

### ACIDE $\alpha$ -OXYCAPROÏQUE.



Il a été préparé par Ley, en 1877, au moyen de l'acide bromocaproïque et d'une lessive bouillante de soude :



On acidule avec de l'acide sulfurique et on épuise par l'éther ; ce dernier, à l'évaporation, laisse un résidu qu'on reprend par l'eau bouillante pour éliminer quelques corps étrangers. On achève la purification en passant par le sel de baryum (Jelisafov).

Il cristallise en aiguilles fusibles à 60-62 degrés (J.), non volatiles dans la vapeur d'eau, mais susceptibles de se volatiliser en partie lorsqu'on le maintient longtemps au voisinage de 100 degrés ; le reste se transforme en un liquide sirupeux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis, ceux-ci reproduisant le générateur.

L'acide  $\alpha$ -oxycaproïque s'oxyde à la manière des acides oxybutyrique et oxyvalérianique- $\alpha$  : avec l'acide chromique, il y a production d'eau, d'acide carbonique, d'aldéhyde et d'acide valérianique :



Ses sels cristallisent facilement ; ils sont plus solubles à chaud qu'à froid, à peine solubles dans l'alcool absolu.

Le sel d'ammonium est en aiguilles déliquescentes, solubles dans l'alcool.

Les sels de potassium et de sodium sont également déliquescents. Ils fondent vers 100 degrés et sont très solubles dans l'alcool.

Le sel de baryum,  $C^{12}H^{11}BaO^6$ , cristallise en lamelles confuses, solubles dans 110 parties d'eau à 16 degrés.

Le sel de magnésium,  $C^{12}H^{11}MgO^6 + H^2O^2$ , cristallise en lamelles assez peu solubles dans l'eau.

Le sel de zinc,  $C^{12}H^{11}ZnO^6 + H^2O^2$ , est un précipité floconneux, soluble à 16 degrés dans 681 parties d'eau et dans 470 parties d'eau bouillante. Il cristallise en aiguilles fines, soyeuses. Il cristallise dans l'eau chaude en aiguilles anhydres.

Le sel de cuivre,  $C^{12}H^{11}CuO^6$ , cristallise en aiguilles microscopiques, brunes, peu solubles dans l'eau.

Le sel d'argent,  $C^{12}H^{11}AgO^6$ , est cristallin, assez soluble dans l'eau, surtout à chaud.

Dissous dans l'alcool, l'acide- $\alpha$  se transforme en éther :



lorsqu'on fait passer dans le soluté un courant de gaz chlorhydrique.

D'après ce qui précède, on voit qu'il est très rapproché, sinon identique, avec l'acide leucique de Streker.

### III

#### ACIDE $\gamma$ -OXYCAPROÏQUE.

Équiv...  $C^{12}H^{12}O^6$ .

Atom...  $C^6H^{12}O^3 = CH^3.CH^2.CH(OH).CH^2.CH^2.CO^2H$ .

Entre l'acide- $\alpha$  et l'acide- $\gamma$  existe un isomère- $\beta$ , en atomes :



qui n'a pas encore été préparé.

L'anhydride de l'acide- $\gamma$  prend naissance lorsque l'on fait bouillir avec de l'eau l'acide bromocaproïque, résultant de la saturation à zéro de l'acide hydrosorbique avec le gaz bromhydrique :



La même transformation s'opère facilement en chauffant quelques instants l'acide hydrosorbique avec de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau

(Fittig), ou même en abandonnant un mélange d'acide avec une lessive de soude (F. et J.).

Kleemann et Kiliani chauffent pendant sept heures, dans un appareil à reflux, l'acide gluconique,  $C^{12}H^{12}O^{14}$ , avec de l'acide iodhydrique bouillant à 127 degrés (10 parties) et du phosphore rouge. Pour isoler le caprolactone, on décolore par l'acide sulfureux le liquide filtré, on le neutralise par la potasse et on l'épuise par l'éther; ce dernier, à l'évaporation, abandonne l'anhydride, accompagné de quelques produits iodés, qu'on élimine en traitant le résidu avec du zinc et de l'acide chlorhydrique dans un appareil à reflux; après une heure de chauffe, on distille et on reprend le produit, distillé par l'éther après neutralisation.

On arrive au même résultat en chauffant dans un appareil à reflux, pendant deux ou trois heures, un mélange de métagaccharine (20 parties), d'acide iodhydrique concentré (240 parties) et de phosphore rouge (5 parties) :



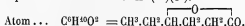
L'acide- $\gamma$  n'est pas stable : lorsqu'on cherche à le mettre en liberté au moyen de ses sels, il se dédouble en eau et en anhydride. Ses sels sont sirupeux ou gommeux, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le sel de calcium,  $C^{12}H^{14}CaO^6$ , est une masse vitreuse, déliquescente.

Le sel de baryum,  $C^{12}H^{14}BaO^6$ , est gommeux, soluble dans l'alcool absolu (F. et H.).

Le sel d'argent,  $C^{12}H^{14}AgO^6$ , est un précipité floconneux.

#### *Anhydride $\gamma$ -oxycaproïque.*



SYN. — *Lactone oxycaproïque.* — *Caprolactone.*

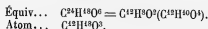
Le caprolactone est un liquide limpide, encore fluide à 18 degrés, doué d'une odeur faible, distillant à 220 degrés. Il se dissout vers zéro dans cinq volumes d'eau, mais une partie de l'anhydride se sépare entre 30 et 50 degrés, puis la liqueur reprend sa limpidité vers 80 degrés; le carbonate potassique précipite la solution aqueuse; celle-ci devient acide avec le temps. Bouilli avec les alcalis et les bases terreuses, il se convertit en acide oxycaproïque. Il est facilement oxydé, notamment par l'acide nitrique étendu qui fournit surtout de l'acide succinique. L'ammoniaque alcoolique est sans action sur lui, même à 150 degrés; l'acide iodhydrique en excès le ramène à l'état d'acide caproïque. Il dissout le sodium avec dégagement d'hydrogène.

Lorsqu'on traite l'oxycaproate de baryum par l'acide sulfurique et qu'on chauffe la solution, le caprolactone est mis en liberté; d'après Landsberg, sa formation par l'acide bromocaproïque est accompagnée de celle d'un acide non

saturé, différent de l'acide hydrosorbique ; mais, chose curieuse, le produit d'addition fourni par cet acide incomplet avec l'acide bromhydrique est identique avec l'acide bromocaproïque engendré par l'acide hydrosorbique (Hjelt).

Traité par l'ammoniaque alcoolique ou même aqueuse, le  $\gamma$ -caprolactone s'unit intégralement à une molécule d'ammoniaque pour engendrer le  $\gamma$ -oxycapronamide,  $C^{12}H^{13}(AzH^3)O^4$ , corps très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther et dans le chloroforme ; ce dernier véhicule l'abandonne en prismes fusibles à 74 degrés. Chauffé à 158 degrés, il se dédouble en ammoniaque et caprolactone (Dubois, Rasch et Morris).

#### *Dihexolactone.*



On l'obtient en attaquant le caprolactone par l'éthylate de sodium. C'est un liquide huileux, épais, encore liquide à 18 degrés, distillant au-dessus de 300 degrés, peu volatil dans la vapeur d'eau. L'eau acidulée le convertit lentement à l'ébullition en *diéthylloxéthane*,  $C^{22}H^{20}O^4$ . Elle se dissout à chaud dans une lessive de soude, et les acides séparent de la solution l'*acide dihexonique*, ou *diéthylloxéthane-carbonique*,  $C^{24}H^{20}O^8$ , corps qui cristallise dans l'alcool en gros prismes, fusibles à 106 degrés (Dubois).

### IV

#### ACIDE $\delta$ -OXYCAPROÏQUE.



Il a été préparé par Wolff en réduisant l'acide acétobutyrique,  $C^{12}H^{10}O^6$ , par l'amalgame de sodium, à une température de 30-35 degrés :



On neutralise à l'ébullition la solution aqueuse par l'acide sulfurique et on l'épuise par l'éther ; celui-ci dissout un peu d'acide oxycaproïque, qu'on sépare par le carbonate potassique ; le lactone reste, comme résidu, après l'évaporation de l'éther. Il se transforme en  $\delta$ -oxycaproates sous l'influence des bases. L'acide libre est très instable : il se décompose partiellement en anhydride et en eau, dès la température ordinaire, lorsqu'il est dissous dans l'eau ; à 100 degrés, la transformation est rapide et complète.

Le  $\delta$ -oxycaproate de baryum,  $C^{12}H^{11}BaO^6$ , est amorphe, gommeux, très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, surtout à chaud.

Le sel d'argent,  $C^{12}H^{11}AgO^6$ , est un précipité colloïdal, qui gélatinise toute

l'eau mère dans laquelle il se produit, mais qui cristallise après filtration en faisceaux soyeux, concentriques. Il est assez soluble dans l'eau chaude, qui l'abandonne par le refroidissement sous forme de gelée (W.).

*Anhydride δ-oxycaproïque.*

Équiv...  $C^{12}H^{10}O^4$ .

Atom...  $C^6H^{10}O^2 = CH^3.CH.CH^2.CH^2.CH^2.CO$ .

SYN. — δ-caprolactone.

Le δ-caprolactone se sépare de sa solution étherée sous forme d'une huile qui se concrète vers zéro en minces aiguilles, pour ne fondre qu'à 17-19 degrés; il bout à 230-231 degrés; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse, d'abord neutre, devient peu à peu acide. Il se distingue des lactones en général, par sa tendance à se transformer en oxyacide sous l'influence de l'eau, et cette fixation a déjà lieu à l'air humide, mais la transformation est toujours incomplète; la solution d'acide δ-oxycaproïque renferme toujours du lactone, par suite d'une déshydratation partielle, et le rapport de l'acide à son anhydride paraît être le même dans cette solution que dans celle qu'on obtient en dissolvant ce dernier dans l'eau (W.).

V

ACIDE α-OXYISOBUTYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{12}H^{12}O^6$ .

Atom...  $C^6H^{12}O^3 = (CH^3)^2.CH.CH^2.CH(OH).CO^2H$ .

L'action de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhyde valérianique, dérivé de l'alcool amylique de fermentation, fournit par combinaison directe un nitrile leucique,  $C^{12}H^{14}AzO^2$ , que l'acide chlorhydrique fumant dédouble en sel ammoniac et en un isomère de l'acide leucique. Cet acide se dépose en gouttelettes oléagineuses, insolubles en présense du sel ammoniac, faciles à isoler par l'éther: c'est l'acide α-oxyisobutylacétique d'Erlenmeyer et de Sichel. Le même acide a été préparé plus simplement par Guthzeit en chauffant à 180 degrés l'acide isobutyltartronique,  $C^{14}H^{12}O^{10}$ :



Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. A l'évaporation, l'éther laisse un résidu sirupeux, qui se transforme peu à peu en grandes lamelles transparentes, fusibles à 54-55 degrés (Ley), à 56 degrés (G.). Le mélange chromique le dédouble en acide carbonique, aldéhyde et acide isovalérianique (L.).

Le sel de zinc,  $C^{12}H^{14}ZnO^6 + H^2O^2$ , est pulvérulent. 100 parties d'eau à 16 degrés en prennent 0,121 (G.).

Le sel de cadmium est aussi peu soluble.

Le sel de cuivre, qui cristallise dans l'alcool, est fort peu soluble.

Le sel d'argent cristallise en aiguilles (Ley).

## VI

ACIDE  $\gamma$ -OXYISOCAPROÏQUE.

Équiv...  $C^{13}H^{12}O^6$ .

Atom...  $C^6H^{12}O^3 = (CH^3)^3.C(OH).CH^3.CH^3.CO^2H$ .

D'après Fittig et Bredt, le produit de la distillation sèche de l'acide térébique est un mélange d'acide pyrotérébique et d'anhydride  $\gamma$ -oxyisocaproïque :



L'acide pyrotérébique se transforme d'ailleurs en un isomère lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau, ou encore au contact de l'acide bromhydrique concentré (Geisler). L'acide pyrotérébique se dissout dans l'acide bromhydrique fumant, mais il ne se sépare aucun produit d'addition ; en distillant la solution étendue d'eau, il passe un liquide aqueux qui laisse déposer, après sursaturation avec le carbonate potassique, une huile neutre constituant l'anhydride oxyisocaproïque (F. et B.). On obtient encore ce dernier en faisant bouillir l'acide térébique avec de l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau (Erdmann). Enfin, lorsqu'on oxyde l'acide isobutylacétique,  $C^{12}H^{12}O^4$ , par le permanganate, il se forme de l'acide oxyisocaproïque qui se décompose avec la plus grande facilité en eau et en lactone (Bredt).

Dégagé de ses sels, l'acide  $\gamma$ -oxyisocaproïque est susceptible de cristalliser à basse température ; mais il est si peu stable qu'il se décompose déjà à froid en eau et en anhydride.

L'*oxyisocaproate de baryum*,  $C^{13}H^{11}BaO^6$  (à 100 degrés), se prépare en faisant bouillir l'anhydride avec de l'eau de baryte. Il est en cristaux très solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool absolu bouillant, fort peu dans l'alcool froid (F.).

Le sel d'argent,  $C^{12}H^{14}AgO^6$ , est un précipité volumineux, que l'eau chaude dissout et abandonne en larges aiguilles, incolores, anhydres.

*Anhydride oxyisocaproïque.*

Équiv...  $C^{12}H^{10}O^4$ .

Atom...  $C^6H^{10}O^2 = (CH^3)^3.C \begin{smallmatrix} \diagup C^2H^4 \\ \diagdown O \end{smallmatrix} CO$ .

SYN. — Lactone oxyisocaproïque. — Isocaprolactone.

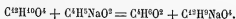
Bredt le prépare en distillant avec lenteur l'acide térébique ; on distille de nouveau, on dissout le produit dans l'eau, on neutralise par la soude et on agite

avec de l'éther; on ajoute alors du carbonate potassique pour déshydrater l'éther et on évapore.

L'isocapro lactone est un liquide neutre, bouillant à 206 degrés (F. et B.), à 207 degrés (B.); son odeur est légèrement aromatique. Il se concrète au voisinage de zéro et fond à 7 à 8 degrés (F. et B.). Il se dissout à zéro dans deux fois son volume d'eau; la solution devient opaque et laiteuse à 30-40 degrés, redevient limpide vers 80 degrés, ainsi que par le refroidissement à zéro. La baryte et les alcalis le transforment facilement en oxyisocaproates; avec le carbonate de baryum, la combinaison se fait très lentement. Traite-t-on la solution dans l'alcool absolu ou dans l'éther par le sodium ou par l'amalgame de sodium, à une douce chaleur, il y a dégagement d'hydrogène et séparation d'une combinaison sodique,  $C^{13}H^9NaO^4$ , corps très avide d'eau, mais que cette dernière décompose.

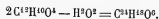
Lorsqu'on soumet l'isocapro lactone à une ébullition prolongée avec de l'acide azotique étendu de deux fois son volume d'eau, il passe à la distillation de l'acide acétique, et le résidu, après concentration au bain-marie, est une masse sirupeuse, renfermant un corps,  $C^{13}H^8O^3$ , qu'on purifie en passant par les sels de calcium et d'argent; c'est l'anhydride d'un acide bibasique, l'acide méthyl-oxyglutarique (B.).

En vue de transformer les lactones dans leurs isomères, qui sont des acides non saturés, Erdmann a traité l'isocapro lactone par l'éthylate de sodium, afin d'obtenir l'acide pyrotérébique :



A cet effet, il a fait bouillir, pendant dix à douze heures, 10 parties de lactone avec 22 parties d'alcool contenant 2 parties de sodium. Après le refroidissement, le produit a été traité à l'ébullition par l'acide sulfurique étendu et la solution refroidie a été agitée avec de l'éther; celui-ci a été agité avec du carbonate sodique pour enlever les acides : de là, une solution alcaline, aqueuse, et une solution éthérée. La première, sursaturée par l'acide chlorhydrique, puis agitée sur l'éther, a cédé à ce dernier un isomère de l'acide pyrotérébique, l'acide *pseudopyrotérébique*, dont le sel de calcium a pour formule  $C^{13}H^9CaO^4 + Aq$ , alors que le pyrotérébate cristallise avec trois équivalents d'eau. L'acide libre est un liquide huileux, bouillant à 202-203 degrés, à saveur acide et brûlante, qu'une ébullition prolongée transforme partiellement en isocapro lactone.

Le liquide éthéré, bien desséché, abandonne à l'évaporation une masse cristalline, fusible à 106 degrés, ayant pour composition  $C^{14}H^{18}O^6$ . Erdmann considère ce corps, qu'il appelle *isocapro lactoïde*, comme un anhydride provenant de deux molécules d'isocapro lactone :

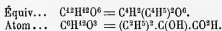


L'*isocapro lactoïde* est un corps qui se dépose dans l'acétone en cristaux adamantins, plus denses que l'eau, insolubles à froid dans ce liquide, fort peu solubles à chaud; l'acide sulfurique le dissout à chaud avec une couleur jaune,

puis rouge. Les cristaux, qui ont une saveur amère, appartiennent au type clinorhombique; ils se volatilisent sur une lame de platine, mais ne paraissent pas susceptibles de distiller sans décomposition (E.).

## VII

## ACIDE DIÉTHOXALIQUE.



SYN. — *Acide oxydiéthylacétique. — Acide oxycaproïque tertiaire. — Acide diéthylglycollique.*

## HISTORIQUE. — PRÉPARATION.

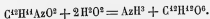
Il a été formé systématiquement par Frankland, dès l'année 1863, en faisant réagir à la température ordinaire le zinc-éthyle sur l'éther oxalique, ce qui fournit un éther éthylique qu'on saponifie par la baryte. Frankland le rapproche de l'acide de Strecker et l'obtient plus simplement, l'année suivante, en chauffant l'éther oxalique avec un mélange équimoléculaire de zinc et d'iodure d'éthyle. Il se produit du zinc-éthyle pendant la réaction même, et l'opération est terminée lorsque le tout se solidifie en une masse d'apparence résineuse; cette dernière, distillée avec de l'eau, fournit une quantité notable d'un corps possédant la composition d'un éther leucique, bouillant à 175 degrés et distillant sans altération. En 1868, Geuther et Walkenroder, ayant soumis à une étude attentive les sels de l'acide leucique et ceux formés par l'acide de Frankland, ont conclu à la non-identité de ces deux acides; ils ont vu que l'acide diéthoxalique pur avait un point de fusion supérieur à celui de l'acide leucique et qu'il était beaucoup plus soluble dans l'eau que ce dernier.

En 1872, Henry obtient l'éther diéthylglycollique en faisant réagir le chlorure éthyloxalique sur deux molécules de zinc-éthyle. Il reconnut que ce corps, à la fois alcool tertiaire et l'éther d'un acide monobasique, était identique avec l'éther de Frankland.

Enfin, Tiemann et Friedländer ont préparé le nitrile correspondant en combinant directement l'acide cyanhydrique avec le diéthylacétone :



A la saponification, cette cyanhydrine se convertit en acide oxydiéthylacétique :



Pour préparer l'acide diéthoxalique, Fittig ajoute du zinc granulé et amalgamé, bien sec, dans un mélange formé de 409 grammes d'iodure d'éthyle, 191 grammes d'éther oxalique, 5 grammes de zinc-éthyle et 10 grammes d'éther.



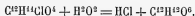
On chauffe le tout modérément, et, après quelques heures, on ajoute de l'eau chaude, puis on distille et on enlève l'éther diéthoxalique au moyen de l'éther ordinaire. Suivant Chapmann et Smith, l'addition d'une petite quantité de zinc-éthyle augmente notablement le rendement.

#### PROPRIÉTÉS.

L'acide diéthoxalique cristallise en prismes aigus, brillants, appartenant au système triclinique (Haushofer). Il fond à 80 degrés (H.), et se sublime déjà au voisinage de 50 degrés. Il se dissout dans 2,85 parties d'eau à 17°,5 (G. et W.); il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Oxydé par le mélange chromique, il donne de l'acide carbonique et du diéthylacétone (G. et S.).

Chauffé à 100 degrés avec de l'acide chlorhydrique concentré, l'éther diéthoxalique ne fournit que de l'acide diéthoxalique et du chlorure d'éthyle; mais, si l'on porte la température à 150 degrés, on n'obtient guère que du diméthylacétone et de l'acide éthylcrotonique,  $C^{12}H^{10}O^4$ , dernier corps que Frankland et Duppa ont d'ailleurs obtenu directement en faisant réagir le chlorure de phosphore sur l'éther diéthoxalique.

Le perchlorure de phosphore ne réagit que lentement sur l'acide diéthoxalique; il se dégage de l'acide chlorhydrique, mais pas de chlorure d'éthyle. La réaction terminée, le mélange versé dans l'eau froide laisse déposer un liquide oléagineux, incolore, à odeur aromatique, sans doute le *chlorure diéthoxalique*,  $C^{12}H^{14}ClO^4$ , car il reproduit son générateur lorsqu'on le chauffe à 100 degrés avec de l'eau :



Si on distille le produit de la réaction, au lieu de l'additionner d'eau, il passe d'abord de l'oxychlorure de phosphore, le thermomètre monte rapidement, le mélange se colore et il distille un corps qui n'est autre chose que l'acide  $\alpha$ -éthylcrotonique de Frankland et Duppa, fusible à 39°,5 (G. et W.).

#### DIÉTHOXALATES.

Le *diéthoxalate d'ammonium*,  $C^{12}H^{11}(AzH^4)O^6$ , cristallise de sa solution ammoniacale en larges lamelles incolores, tandis que le leucate correspondant est incristallisable (Waage).

Le *sel de baryum*,  $C^{12}H^{14}BaO^6 + 5 Aq$ , cristallise en lamelles rhombiques (Haushofer). Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de zinc*,  $C^{12}H^{14}ZnO^6$ , cristallise en lamelles nacrées, moins solubles que le leucate de zinc (F. et D.). Geuther et Wackenroder l'ont obtenu en aiguilles blanches, groupées concentriquement, ne perdant pas d'eau à 100-125 degrés, plus solubles à froid qu'à chaud, à peine solubles dans l'alcool

absolu. Il exige environ 300 parties d'eau pour se dissoudre à la température de 16 degrés (F. et D.).

Le *sel de cuivre* est sous forme d'une masse soluble, gommeuse, incristallisable, tandis que le leucate de cuivre cristallise assez facilement.

Le *sel d'argent*,  $C^{13}H^{14}AzO^6 + Aq$ , cristallise en aiguilles. Son équivalent d'eau ne se dégage pas encore à la température de 100 degrés (G. et W.).

## VIII

ACIDE  $\alpha$ -ÉTHYL- $\beta$ -OXYBUTYRIQUE.

Équiv...  $C^{12}H^{12}O^6 = C^8H^7(C^4H^5)O^6$ .

Atom...  $C^6H^{12}O^3 = CH^3.CH(OH).CH(C^2H^5).COH$ .

Il a été préparé par Waldsmidt en réduisant par l'amalgame de sodium l'éther éthyldiacétique.

L'acide libre est sirupeux, peu stable, car il se déshydrate dans le vide sec. Soumis à la distillation sèche, il se dédouble en eau et acide  $\alpha$ -éthylcrotonique, fusible à 39-40 degrés :



Le *sel de sodium*,  $C^{12}H^{11}NaO^6$ , est cristallin.

Le *sel d'argent*,  $C^{12}H^{11}AgO^6$ , cristallise en lamelles. Il est à peine soluble dans l'eau froide (W.).

## IX

ACIDE  $\alpha$ -ÉTHYL- $\gamma$ -OXYBUTYRIQUE.

Équiv...  $C^{13}H^{14}O^6 = C^8H^7(C^4H^5)O^6$ .

Atom...  $C^6H^{12}O^3 = OH.CH^3.CH^2.CH(C^2H^5).CO^2H$ .

On prépare cet acide, ou mieux son anhydride, en faisant réagir la chlorhydrine éthylnique sur le sodium éthylacéto-acétate d'éthyle. A cet effet, on dissout 5<sup>gr</sup>,8 de sodium dans 70 grammes d'alcool absolu, on ajoute 40 grammes d'éthylacéto-acétate d'éthyle et 20<sup>gr</sup>,4 de chlorhydrine. Il y a formation d'éther oxyéthyl-éthylacétique qu'on saponifie par l'eau de baryte concentrée, à la température de l'ébullition ; on enlève l'excès de réactif par un courant de gaz carbonique, on évapore à siccité la solution filtrée, on reprend le résidu par l'eau, on acidule par l'acide sulfurique et on épuise par l'éther ; après évaporation, on recueille ce qui passe à 214-218 degrés, c'est l' $\alpha$ -éthylbutyrolactone de Chanlarow. En le faisant bouillir avec de l'eau de baryte, on le transforme en sel barytique, qu'on décompose à froid par l'acide sulfurique pour mettre l'acide en liberté.

L'acide  $\alpha$ -éthyl- $\gamma$ -oxybutyrique est un liquide épais, acide, stable à la tem-



Il se forme encore, suivant Kiliani, lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps la saccharine (anhydride de l'acide  $C^{12}H^{12}O^{12}$ ) avec de l'acide iodhydrique et du phosphore.

Pour opérer cette réduction, Liebermann et Scheibler chauffent pendant huit heures, au réfrigérant ascendant, 50 grammes de saccharine avec 250 grammes d'eau contenant 4 parties d'acide iodhydrique d'une densité de 1,7 et 1 partie d'une densité de 1,9, le tout additionné de 25 grammes de phosphore rouge; on étend d'eau et on distille; on sature par la potasse le produit distillé et on l'épuise par l'éther, pour enlever l'anhydride. Le liquide alcalin, après avoir été acidulé, fournit à la distillation quelques grammes d'acide caproïque.

L'acide  $\alpha$ -méthyl- $\gamma$ -oxyvalérianique est fort peu stable : bouilli avec de l'eau, il se convertit en anhydride.

Le sel de baryum,  $C^{12}H^{14}BaO^6$  (à 60 degrés), est une masse gommeuse à réaction faiblement alcaline, soluble dans l'alcool absolu. Sa solution aqueuse donne avec le nitrate d'argent un précipité floconneux (L. et S.); ce sel argentique est blanc, assez soluble, très altérable (G.).

*Anhydride  $\alpha$ -méthyl- $\gamma$ -oxyvalérianique.*

Équiv...  $C^{12}H^{10}O^4$ .

Atom...  $C^6H^{10}O^3 = CH^3.CH.CH^3.CH(CH^3).CO.$   
 $\quad\quad\quad \text{———O———}$

Syn. —  $\alpha$ -méthylvalérolactone. — Caprolactone symétrique.

Cet anhydride, encore liquide à  $-17$  degrés, possède une odeur poivrée, bout à  $204-204,5$  (L. et S.), à  $206$  degrés (G.). Il se dissout dans 20 à 25 parties d'eau, à la température ordinaire; la solution se trouble à chaud et redevient limpide vers  $80$  degrés. Les bases le transforment en  $\alpha$ -méthyl- $\gamma$ -oxyvalérates. Chauffé pendant quatre heures, vers  $200$  degrés, avec de l'acide iodhydrique d'une densité de 1,4, en présence du phosphore rouge, il se convertit en acide méthylpropylacétique, bouillant à  $193$  degrés (L. et S.).

## XI

ACIDE  $\beta$ -MÉTHYL- $\gamma$ -OXYVALÉRIANIQUE.

Équiv...  $C^{12}H^{12}O^6 = C^{10}H^9(C^2H^3)O^6$ .

Atom...  $C^6H^{12}O^3 = CH^3.CH(OH).CH(CH^3).CH^3.CO^2H$ .

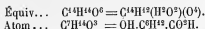
Il a été préparé par Gottstein, comme le précédent, en traitant l'acide  $\beta$ -acétobutyrique par l'amalgame de sodium. Il est fort peu stable.



- ERDMANN. — Transformation des acides lactoniques en lactones, et action de l'éthylate de sodium sur l'isocapro lactone. *Soc. chim.*, XLV, 838.
- ERLENMEYER. — Décomposition par la potasse de l'iodoeyanamyène. *Zeits. für Chem.*, 545 (1863).
- ERLENMEYER et SIGEL. — Sur le nitrile leucique et l'acide leucique qui en dérive. *Soc. chim.*, XXIII, 312.
- FITIG. — Sur quelques nouveaux lactides. *Soc. chim.*, XXXIV, 581.
- Transformation des acides non saturés en lactones isomériques. *Soc. chim.*, XL, 44.
- Préparation de l'acide diéthoxalique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CC, 21.
- FITIG et HYEIT. — Sur le lactone de l'acide caproïque normal. *Soc. chim.*, XXXVII, 134.
- FITIG et RÜHLMANN. — Action de l'eau et de l'acide iodhydrique sur le valérolactone et l'isocapro lactone. *Soc. chim.*, XLV, 285.
- FRANKLAND. — Synthèse de l'acide leucique. *Soc. chim.*, V, 70 (1863).
- FRANKLAND et DUPPA. — Action du zinc sur un mélange d'iodure et d'oxalate de méthyle. *Soc. chim.*, II, 361.
- Leucate de méthyle et acide leucique. *Soc. chim.*, VI, 139.
- FRIEDLENDER et TIEMANN. — Sur les amido-acides dérivés des cyanhydrines de l'aldéhyde benzoïque, de l'acétone et du diéthylacétone. *Soc. chim.*, XXXVII, 356.
- GEISLER. — Sur l'acide pyrotérébique et le lactone correspondant. *Soc. chim.*, XXXVIII, 140.
- GEUTHER et WACKENRODEN. — Sur la non-identité de l'acide leucique de Strecker avec l'acide diéthoxalique. *Soc. chim.*, X, 34.
- GOTTSTEIN. — Acide  $\alpha$ -méthyl- $\gamma$ -oxyvalérianique. *Soc. chim.*, XL, 123.
- GÖSSMANN. — Préparation de l'acide leucique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCI, 134.
- GUTHZEIT. — Sur l'acide oxyisobutylacétique, dérivé de l'acide isobutyltartronique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCIX, 239.
- HENRY. — Sur le chlorure d'oxéthylloxalyle. *Soc. chim.*, XIX, 211.
- HYEIT. — Caprolactone. *Soc. chim.*, XXXVIII, 288.
- JELISAFOW. — Acide  $\alpha$ -oxycaproïque. *Soc. chim. russe*, XII, 367.
- KILIANI. — Réduction de la saccharine. *Soc. chim.*, XLV, 758.
- Sur la métsaccharine et le lactone qui en dérive. *Soc. chim.*, XL, 103.
- KILIANI et KLEEMANN. — Transformation de l'acide gluconique en caprolactone normal et en acide caproïque normal. *Soc. chim.*, XLIV, 542.
- KÖRNER et MENOZZI. — Recherches sur la leucine. *Soc. chim.*, XLI, 649.
- LEY. — Oxydation des oxacides- $\alpha$ . *Soc. chim.*, XXVII, 501.
- Acide  $\alpha$ -oxycaproïque. *Soc. chim. russe*, IX, 139.
- LIEBERMANN et SCHEIDLER. — Réduction de la saccharine. *Soc. chim.*, XLI, 569.
- LIPPMANN. — Essai de synthèse de l'acide leucique par l'ainylène. *Ann. chim. et phys.* [4], I, 486.
- STRECKER. — Découverte de l'acide leucique, *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXVIII, 55.
- TUDICHUM. — Sur la préparation de l'acide leucique. *Journ. of the chim. Soc. of London*, XIV, 307.
- WAAGE. — Sur l'acide leucique et quelques-uns de ses sels. *Répert. de chim. pure*, III, 492 (1861); *Ann. chim. et phys.*, LXIII, 375.
- WALDSCHMIDT. — Acide  $\alpha$ -éthyl- $\beta$ -oxybutyrique. *Soc. chim.*, XXV, 301.
- WOLFF. — Sur le  $\delta$ -lactone de l'acide oxycaproïque normal. *Soc. chim.*, XL, 131.

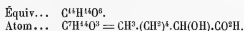
## VI

## ACIDES OXYCENANTHYLIQUES.



Théoriquement, les oxyacides qui répondent à cette formule sont encore plus nombreux que les acides-alcools qui précèdent; cependant, on n'en connaît actuellement que sept avec certitude; comme leurs homologues inférieurs, ils se déshydratent pour la plupart avec facilité pour engendrer des anhydrides ou lactones.

## I

ACIDE  $\alpha$ -OXYCENANTHYLIQUE.

Il se forme en petite quantité lorsqu'on fait réagir l'acide azoteux sur l'acide amidœnanthylique, dérivé de l'acide œnanthylique normal. On l'obtient plus facilement en chauffant à 140 degrés une solution aqueuse concentrée de bromœnanthylate de potassium; l'éther l'enlève à l'eau et l'abandonne par évaporation sous forme d'un liquide huileux, cristallisable (Helms).

Il est très soluble dans l'alcool et l'éther, qui le laissent déposer, à l'évaporation lente, sous forme de longs prismes, fusibles à 60 degrés (H.), à 65 degrés (Ley), sublimables en partie. Il est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, d'où il se sépare par concentration ou par refroidissement à l'état oléagineux. Avec les oxydants, il fournit une masse cristalline, fusible à 130 degrés (H.); suivant Ley, avec le mélange chromique, on obtient de l'acide carbonique, de l'acide et de l'aldéhyde caproïques.

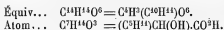
Les *sels alcalins* sont solubles dans l'eau.

Les *sels de cuivre et d'argent* sont cristallisables.

L'*ether méthylique*,  $\text{C}^4\text{H}^4(\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{O}^6)$ , obtenu au moyen du sel d'argent et de l'iodure de méthyle, est un liquide bouillant à 160-165 degrés, soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau, qui le décompose peu à peu (H.).

## II

## ACIDE HYDROAMYLHYDROXALIQUE.



Lorsqu'on fait digérer à 70 degrés, puis qu'on chauffe à 100 degrés un mélange équimoléculaire d'oxalate d'éthyle et d'iodure d'amyle avec du zinc granulé, ce dernier se dissout peu à peu, il se dégage de l'amylène et de l'hydrure d'amylène; la masse épaissie abandonne encore une nouvelle quantité de ce dernier carbure, lorsqu'on la traite par l'eau et qu'on chauffe légèrement. Après dessiccation sur du chlorure de calcium fondu, le résidu commence à bouillir vers 132 degrés; il passe un mélange d'alcool amylique et d'iodure d'amyle. Le thermomètre monte rapidement et on recueille alors :

1° Entre 200 et 205 degrés, un liquide constitué par l'*isoamylhydroxalate d'éthyle*. Il est transparent, huileux, doué d'une saveur brûlante et d'une odeur aromatique agréable; sa densité est de 0,9449 à 13 degrés; il bout à 203 degrés;

2° Entre 224 et 225 degrés, un produit oléagineux, à odeur aromatique, ayant pour densité 0,94 à 13 degrés, l'*éther isoamylhydroxalique éthylé*;

3° Vers 260-264 degrés, un liquide épais, l'*éther isodiamyloxalique*.

En saponifiant l'éther isoamylhydroxalique par l'eau de baryte, précipitant la baryte par l'acide sulfurique et agitant avec l'éther, ce dernier abandonne l'acide libre sous forme d'un liquide épais, susceptible de cristalliser.

Le résidu qui reste après la volatilisation des trois éthers ci-dessus renferme de l'isoamylhydroxalate de zinc. En décomposant ce sel par l'hydrogène sulfuré, on obtient l'acide isoamylhydroxalique sous forme de magnifiques lamelles cristallines, nacrées, peu solubles dans l'eau, fusibles à 60°,5, susceptibles de rester en surfusion, même à la température ordinaire; ces cristaux sont gras au toucher, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le sel de baryum,  $\text{C}^{14}\text{H}^{13}\text{BaO}^6$ , cristallise en larges feuilles nacrées, rappelant la paraffine, assez solubles dans l'eau.

Le sel de cuivre,  $\text{C}^{14}\text{H}^{13}\text{CuO}^6$ , est en petites lamelles d'un bleu clair, peu solubles dans l'eau.

L'*acide hydroxalique éthylé*,  $\text{C}^{14}\text{H}^{13}(\text{C}^4\text{H}^3)\text{O}^6$ , se prépare en saponifiant par la potasse alcoolique l'éther éthylique correspondant, traitant par l'acide sulfurique en excès et enlevant l'acide libre au moyen de l'éther.

Huile épaisse, qui cristallise peu à peu.

Les sels de baryum et d'argent sont solubles dans l'eau.



## III

ACIDE  $\alpha$ -MÉTHYLÉTHYL- $\beta$ -OXYBUTYRIQUE.Équiv...  $C^{14}H^{14}O^6 = C^8H^6(C^2H^3)(C^4H^5)O^6$ .Atom...  $C^7H^{14}O^3 = CH^3.CH(OH).C(CH^3)(C^2H^3).CO^2H$ .

Il a été préparé par Saur en faisant réagir l'amalgame de sodium sur l'éther méthyléthylacétique dissous dans l'alcool aqueux. On neutralise la solution par l'acide sulfurique étendu, on évapore au bain-marie et le résidu est repris par l'alcool absolu ; ce dernier, à l'évaporation, abandonne le sel sodique de l'acide cherché, sel qui prend naissance d'après l'équation suivante :



L'acide libre est un liquide épais, sirupeux, très soluble dans l'eau.

Le *sel de sodium*, desséché sous la cloche sulfurique, a pour formule  $C^{14}H^{13}NaO^6$ . Il cristallise facilement.

Le *sel de cuivre*,  $C^{14}H^{13}CuO^4$ , est un précipité bleu clair, devenant cristallin à chaud, qu'on prépare en mélangeant des solutions concentrées de sel sodique et de sulfate de cuivre.

Le *sel d'argent*,  $C^{14}H^{13}AgO^6$ , est un précipité grenu, anhydre. Il cristallise dans l'eau bouillante en lamelles brillantes (S.).

## IV

ACIDE  $\beta$ -MÉTHYLPROPYLÉTHYLÉNOLACTIQUE.Équiv...  $C^{14}H^{14}O^6 = C^6H^4(C^2H^3)(C^6H^7)O^6$ .Atom...  $C^7H^{14}O^3 = \begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix} > C(OH).CH^2.CO^2H$ .

Il a été préparé par Semlianin en partant de l'allylméthylpropylcarbinol qui se forme lorsqu'on fait réagir l'iodure d'allyle et le zinc sur le méthylpropylacétone. Oxydé par le dichromate de potassium et l'acide sulfurique, cet alcool se transforme presque complètement en acide carbonique, tandis que, sous l'influence du permanganate de potassium, il fournit un acide,  $C^{14}H^{14}O^6$ , qui reste sirupeux, même après un séjour prolongé dans le dessiccateur.

Le *sel de calcium*,  $C^{14}H^{13}CaO^6$  (à 100 degrés), se dépose de sa solution aqueuse sous forme de liquide sirupeux, dont la surface se couvre peu à peu d'une croûte cristalline.

Le *sel de baryum*,  $C^{14}H^{13}BaO^6$  (à 100 degrés), présente les mêmes caractères.

Le *sel d'argent*,  $C^{14}H^{13}AgO^6$ , est en cristaux prismatiques, assez courts, groupés en étoiles (Semlianin).

## V

ACIDE  $\beta$ -DIÉTHYLÉTHYLÉNOLACTIQUE.Équiv...  $C^{14}H^{14}O^6 = C^6H^4(C^2H^5)^2O^6$ .Atom...  $C^7H^{14}O^3 = (C^2H^5)^2.C(OH).CH^2.CO^2.H$ .

Il a été obtenu par Schirokow en oxydant à froid, au moyen du permanganate de potassium, l'allyldiéthylcarbinol,  $C^{16}H^{16}O^2$ , en atomes :



On traite 10 parties d'alcool par 40 grammes de permanganate dissous dans 800 centimètres cubes d'eau.

Il cristallise en aiguilles, fusibles à 38-39 degrés, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le sel de baryum,  $C^{14}H^{13}BaO^6 + H^2O^2$ , est sous formes d'aiguilles microscopiques.

Le sel de calcium,  $C^{14}H^{13}CaO^6 + Aq$ , n'est pas cristallin.

Le sel de lithium,  $C^{14}H^{13}LiO^6 + Aq$ , est en lamelles solubles dans l'eau, beaucoup moins solubles dans l'alcool.

Le sel de plomb,  $C^{14}H^{13}PbO^6 + Aq$ , cristallise en grosses tablettes à six pans. 100 parties d'eau dissolvent 6,49 de sel anhydre à la température de 18°, 5.

Le sel de cuivre,  $C^{14}H^{13}CuO^6 + 5 Aq$ , cristallise en prismes.

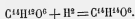
Le sel d'argent,  $C^{14}H^{13}AgO^6$ , se présente sous forme d'aiguilles anhydres, microscopiques.

## VI

ACIDE  $\alpha$ -ÉTHYL- $\gamma$ -OXYVALÉRIANIQUE.Équiv...  $C^{14}H^{14}O^6 = C^{10}H^9(C^2H^5)O^6$ .Atom...  $C^7H^{14}O^3 = CH^3.CH(OH).CH^2.CH(C^2H^5).CO^2H$ .

SYN. — *Acide  $\gamma$ -oxyheptylique.*

Le  $\beta$ -éthylacétosuccinate d'éthyle, résultant de l'action du sodium-acétate d'éthyle sur l'éther bromobutyrique est-il saponifié par l'acide chlorhydrique, il en résulte de l'acide  $\alpha$ -éthyl- $\gamma$ -acétopropionique,  $C^{14}H^{13}O^6$ . Hydrogéné par l'amalgame de sodium, on obtient de l' $\alpha$ -éthyl- $\gamma$ -valérianate de sodium :



Séparé de ses sels, même à basse température, l'acide libre n'est pas stable : il se déshydrate lentement à froid, rapidement à chaud.



L'oxyheptylate de baryum,  $C^{14}H^{13}BaO^6$ , est un sel amorphe, très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est peu stable : dès la température de 100 degrés, il laisse dégager de l'anhydride oxyheptylique.

Le sel d'argent,  $C^{14}H^{13}AgO^6$ , est un précipité blanc, assez soluble dans l'eau bouillante; celle-ci l'abandonne par le refroidissement en prismes épais, inaltérables à la lumière.

### *Anhydride oxyheptylique.*

Équiv...  $C^{14}H^{13}O^4 = C^{14}H^{12}(-)O^4$ .

Atom ...  $C^7H^{13}O^2 = C^6H^{12} \begin{matrix} O \\ \diagup \diagdown \\ CO. \end{matrix}$

SYN. — *Heptolactone.*

Cet anhydride est un liquide limpide, à odeur faible, bouillant à 220 degrés. Il cristallise vers zéro et fond à 11 degrés. Il se dissout à zéro dans 12 parties d'eau; le soluté limpide se trouble vers 35-40 degrés pour redevenir transparent vers 80 degrés. Il se transforme en oxyheptylates lorsqu'on le fait bouillir avec les acides alcalins ou les bases terreuses (F. et K.).

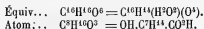
### BIBLIOGRAPHIE

#### DES ACIDES OXYHEPTYLIQUES.

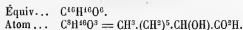
- FITTING et KRAFFT. — Sur l'acide terpénylique, l'acide tétraérylique et l'heptolactone. *Soc. chim.*, XXXVII, 135.
- FRANKLAND et DUPPA. — Action du zinc sur un mélange d'iodure d'amyle et d'oxalate d'éthyle. *Soc. chim.*, X, 398.
- Acide isoamylhydroxalique. *Soc. chim.*, X, 400.
- HELMES. — Sur quelques dérivés de l'acide œnanthylique normal. *Soc. chim.*, XXV, 308.
- LEY. — Oxydation des oxy-acides-α. *Soc. chim.*, XXVII, 501.
- SAUR. — Acides éthylméthylacétique et méthyléthyl-β-oxybutyrique. *Soc. chim.*, XXX, 181.
- SCHIROKOW. — Sur les acides β-dipropyl et β-diéthyléthylénolactique. — Oxydation de l'allyl-diméthylcarbinol et du diallylcarbinol par le permanganate de potassium. *Soc. chim.*, XXXIV, 229.
- SEMLIANICIN. — Allylméthylpropylcarbinol et acide méthyléthylpropylénolactique. *Soc. chim.*, XXIV, 227.
- YOUNG. — Acide α-éthyl-γ-valérolactique et α-éthylvalérolactone. *Soc. chim.*, XL, 121.

## VII

## ACIDES OXYCAPRYLIQUES.



## I

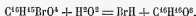
ACIDE  $\alpha$ -OXYCAPRYLIQUE.

SYN. — *Acide  $\alpha$ -hydroxycaprylique.*

Suivant Erlenmeyer et Sichel, dans la préparation de l'acide amidocaprylique, au moyen de l'œnanthol, il se forme, comme produit accessoire, une petite quantité d'acide hydroxycaprylique. Ce dernier prend naissance en plus grande quantité lorsqu'on abandonne à froid, pendant vingt-quatre heures, un mélange à volumes égaux d'œnanthol sec et d'acide cyanhydrique pur; on saponifie ensuite à chaud le produit de la réaction au moyen de l'acide chlorhydrique d'une densité de 1,19 :



Ley arrive au même résultat en traitant par l'eau de baryte l'acide  $\alpha$ -bromocaprylique :



L'acide  $\alpha$ -oxycaprylique cristallise en feuillets incolores, fusibles à 69°,5, peu solubles dans l'eau, facilement dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé vers 120 degrés avec de l'acide chlorhydrique, il se dédouble en œnanthol et en acide formique :



Le mélange chromique le scinde en acide carbonique, œnanthol et acide œnanthylique (Ley).

Les oxycaprylates sont généralement cristallisables.

Le *sel de sodium* est cristallin, soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu; la solution alcoolique est précipitée par l'éther. La solution aqueuse donne des précipités cristallisables avec les sels de calcium, de baryum, de strontium, de magnésium et de zinc.

Le sel d'argent,  $C^{16}H^{15}AgO^6$ , est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide.

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{16}H^{16}O^6)$ , qu'on prépare au moyen du sel précédent et de l'iodure d'éthyle, est un liquide bouillant à 229-230 degrés, sous la pression de 715 millimètres (E. et S.).

## II

## ACIDE DIPROPYLOXALIQUE.

Équiv...  $C^{16}H^{16}O^6$ .

Atom...  $C^8H^{16}O^3 = (CH^3.CH^2.CH^2)^2.C(OH).CO^2H$ .

L'éther éthylique a été préparé par Rafalsky au moyen du procédé de Frandland et Duppa : on fait réagir le zinc sur un mélange d'éther oxalique et d'iodure propylique.

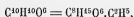
Il se dépose sous forme de petites aiguilles ; mais, par une évaporation lente, la solution aqueuse l'abandonne en longs prismes fusibles à 80 degrés, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le sel de potassium,  $C^{16}H^{15}KO^6$ , cristallise en prismes.

Le sel de zinc est peu soluble dans l'eau froide.

Le sel d'argent,  $C^{16}H^{15}AgO^6$ , est un précipité pulvérulent, susceptible de cristalliser en prismes dans l'eau bouillante.

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{16}H^{16}O^6)$ , en atomes :



est un liquide aromatique, qui bout à 208-210 degrés (corr.).

*Acide dichlorodipropyloxalique.*

Équiv...  $C^{16}H^{14}Cl^2O^6 = C^{16}H^{12}Cl^2(H^2O^2)(O^4)$ .

Atom...  $C^8H^{14}Cl^2O^3 = (C^3H^6Cl)C(OH).CO^2H$ .

Suivant Schatzky, lorsqu'on chauffe à 120 degrés l'acide diallyloxalique,  $C^{16}H^{12}O^6$ , avec de l'acide chlorhydrique concentré, il y a fixation directe de deux molécules d'hydracide :



Il en résulte un corps sirupeux, incristallisable, devenant seulement pâteux sous la cloche sulfurique.

*Acide tétrabromodipropyloxalique.*Équiv...  $C^4H^{12}Br^4O^6$ .Atom...  $C^8H^{12}Br^4O^3 = (CH^3Br.CHBr.CH^2)^2.C(OH).CO^2H$ .

L'acide diallyloxalique fixe directement deux molécules de brome (Saytzev). On obtient ce produit d'addition en traitant par le brome une solution éthérée de l'acide libre. Il en résulte un produit huileux qui se prend bientôt en masse cristalline; mais il est peu stable, car, lorsqu'on l'abandonne dans le vide, il perd de l'acide bromhydrique et se transforme en un *dérivé tribromé*,  $C^{16}H^{14}Br^3O^6$ , corps qui cristallise en petites aiguilles fusibles à 42-43 degrés (Schatzky).

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{16}H^{12}Br^4O^6)$ , en atomes :



est un liquide qui se prépare au moyen du brome et de l'éther diallyloxalique.

## III

## ACIDE DIISOPROPYLOXALIQUE.

Équiv...  $C^{16}H^{16}O^6$ .Atom...  $C^8H^{16}O^3 = [(CH^3)^2.CH].C(OH).CO^2H$ .

Il a été préparé synthétiquement, en 1870, par Markownikow en faisant réagir deux molécules d'iodure isopropylique sur une molécule d'éther oxalique, en présence du zinc; la réaction, commencée à froid, est terminée au bain-marie. On étend d'eau, on ajoute de l'acide chlorhydrique et on distille. Ce qui passe vers 180-205 degrés est chauffé à l'ébullition pendant six heures avec une lessive faible de potasse; après une nouvelle rectification, la majeure partie du produit passe à 198-200 degrés. C'est l'*éther oxyisocaprylique*, liquide jaunâtre, ayant une légère odeur de moisi, bouillant à 202-204 degrés (corr.). L'eau de baryte le saponifie à 160 degrés, la potasse alcoolique à 100 degrés.

L'*acide oxyisocaprylique*, préparé en décomposant par l'acide chlorhydrique le sel de potassium obtenu dans la saponification par la potasse alcoolique, cristallise en fines aiguilles ou en prismes aplatis, transparents, peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il fond sous l'eau et se volatilise aisément dans la vapeur d'eau. Bien desséché, il fond à 110-111 degrés et peut se maintenir en surfusion jusqu'à 80 degrés; à une température plus élevée, il se sublime en longues aiguilles. Avec le mélange chromique, il fournit du diisopropylacétone,  $C^{14}H^{14}O^2$ . Chauffé à 160 degrés avec de l'eau et un peu d'acide sulfurique, il donne un liquide bouillant vers 85 degrés, probablement un carbure éthylénique,  $C^{14}H^{14}$ .

Le *sel de baryum*,  $C^{16}H^{15}BaO^6 + 3Aq$ , cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles efflorescentes.

Le *sel de calcium*, qui est fort soluble, cristallise difficilement.

Le *sel de zinc* est un précipité floconneux (M.).

## IV

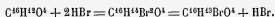
## ACIDE OXYDIPROPYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{16}H^{16}O^6 = C^4H^2(C^6H^7)^2O^6$ .

Atom...  $C^8H^{16}O^3 = CH^3.CH(OH).CH^2.CH(CH^2.CH^2.CH^3).CO^2H$ .

Suivant Hjelt, lorsqu'on étend d'eau une solution d'acide diallylacétique dans l'acide bromhydrique fumant, il se sépare une huile neutre,  $C^{16}H^{13}BrO^4$ , qui est l'anhydride de l'*acide bromoxydipropylacétique*,  $C^{16}H^{15}BrO^6$ . C'est une huile épaisse, encore fluide à  $-13$  degrés, ayant pour densité 1,394 à 15 degrés; elle est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude; bouillie avec de l'eau, elle donne un lactone liquide,  $C^{16}H^{13}O^4$ , dérivant de l'acide  $C^{16}H^{14}O^6$ .

L'anhydride bromé prend naissance d'après l'équation suivante :

*Acide tribromoxydipropylacétique.*

Équiv...  $C^{16}H^{13}Br^3O^6$ .

Atom...  $C^8H^{13}Br^3O^3 = CH^2Br.CHBr.CH^2CH[CH^2Br.CH(OH).CH^3].CO^2H$ .

L'anhydride, qui est seul connu, prend naissance lorsqu'on fait réagir sur l'acide diallylacétique le brome dissous dans le chloroforme avec le sulfure de carbone. Il se dégage de l'acide bromhydrique, et il reste une huile neutre, épaisse, ayant pour formule  $C^{16}H^{14}Br^2O^4$ . Il se forme d'abord un tétrabromure qui perd une molécule d'acide bromhydrique :



Cet anhydride est un corps huileux, épais, encore liquide à  $-13$  degrés, insoluble dans l'eau et dans les lessives alcalines (Hjelt).

## V

ACIDE  $\alpha$ -DIÉTHYL- $\beta$ -OXYBUTYRIQUE.

Équiv...  $C^{16}H^{18}O^6 = C^2H^6(C^4H^5)^2O^6$ .

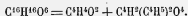
Atom...  $C^8H^{18}O^3 = CH^3.CH(OH).C(C^2H^5)^2.CO^2H$ .

L'éther diéthylacéto-acétique, dissous dans l'alcool faible, est facilement converti à froid par l'amalgame de sodium en  $\alpha$ -diéthyl- $\beta$ -oxybutyrate de



sodium; il faut neutraliser de temps en temps par l'acide sulfurique étendu (Schnapp).

L'acide libre est un liquide sirupeux, épais, jaunâtre, restant liquide à basse température. Il est hygroscopique, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Sous l'influence de la chaleur, il se dédouble presque complètement en aldéhyde ordinaire et en acide diéthylacétique :



Avec le perchlorure de phosphore, on obtient le chlorure diéthylacétique,  $C^{12}H^{14}ClO^2$ . Au contact des acides bromhydrique et iodhydrique fumants, il y a production d'acide diéthylacétique (Burton).

Le *sel de sodium*,  $C^{16}H^{14}NaO^6 + 6H^2O^2$ , est un liquide sirupeux, qui se prend en lamelles cristallines sous la cloche sulfurique. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de cuivre*,  $C^{16}H^{14}Cu^2O^6$ , est sous forme d'une poudre amorphe, peu soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*,  $C^{16}H^{15}AgO^6$ , est floconneux, amorphe, fort peu soluble (S.).

## VI

### ACIDE OXY-OCTYLIQUE.

Équiv...  $C^{16}H^{16}O^6$ .

Atom...  $C^8H^{16}O^3 = (CH^3)^3.C.CH^2.C(OH)(CH^3).CO^2H$ .

Lorsqu'on opère l'oxydation de l'isodibutylène par le mélange chromique, il y a production d'acétones,  $C^6H^6O^2$ ,  $C^{14}H^{14}O^2$ ; avec le permanganate, la réaction est différente : on obtient surtout deux corps cristallins, l'*oxocténol*,  $C^{16}H^{16}O^4$ , et l'*acide oxooctylique*.

Pour isoler ce dernier, on filtre la solution alcaline, on la distille pour enlever l'oxocténol qui passe à 178 degrés, on acidifie le résidu et on l'épuise par l'éther. La solution éthérée étant déshydratée, on la soumet à la distillation, jusqu'à ce que le thermomètre marque 260 degrés; le résidu, qui se prend en masse cristalline après quelques heures, est pressé et purifié par cristallisation dans l'eau.

L'acide oxy-octylique est sous forme de petites aiguilles ou de prismes fusibles vers 107 degrés, partiellement distillables au-dessus de 300 degrés. Il est inodore, assez soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Les sels alcalins seuls cristallisent facilement. Butlerow a préparé ceux de potassium, de sodium, de baryum, de calcium, de magnésium, de zinc, de plomb et d'argent.

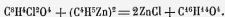
Le *sel plombique* est fort peu soluble dans l'eau, cristallisable.

Le *sel d'argent*,  $C^{16}H^{15}AgO^6$ , est un précipité que l'eau chaude laisse déposer sous forme d'une poudre cristalline.

## VII

ACIDE  $\gamma$ -DIÉTHYLOXYBUTYRIQUE.Équiv...  $C^{16}H^{16}O^6 = C^8H^6(C^4H^5)^2O^6$ .Atom...  $C^8H^{16}O^3 = OH.C(C^2H^5)^2.CH^2.CO^2H$ .

L'anhydride de cet acide a été obtenu dès l'année 1867 par Wischin par la réaction du zinc-éthyle sur le chlorure de succinyle :



Suivant Emmert et Friedrich, le produit de la réaction, qui est acide, est un mélange de  $\gamma$ -diéthylbutyrolactone et d'acide  $\gamma$ -diéthyloxybutyrique; celui-ci ne peut être transformé en lactone par distillation.

Le sel de calcium,  $C^{16}H^{15}CaO^6 + nAq$ , cristallise dans l'eau en aiguilles, solubles dans l'alcool.

Le sel de baryum,  $C^{16}H^{15}BaO^6$ , est un corps amorphe, très soluble dans l'eau et dans l'alcool (W.).

*Anhydride  $\gamma$ -diéthyloxybutyrique.*Équiv...  $C^{16}H^{14}O^4$ .Atom...  $C^8H^{14}O^2$ .

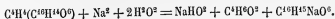
Cet anhydride, *éthylène-diéthylacétone* de Wischin, est un liquide qui bout à 228-233 degrés (Emmert et Friedrich). Pour l'obtenir pur, on laisse le mélange d'acide libre et de lactone en contact avec une dissolution de carbonate sodique, puis on distille pour recueillir ce qui passe de 228 à 233 degrés.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Traité par le perchlorure de phosphore, il fournit un carbure non saturé, bouillant vers 265 degrés, ayant probablement pour formule  $(C^{16}H^{12})^n$  (E. et F.).

## VIII

ACIDE  $\alpha$ -MÉTHYLPROPYL- $\beta$ -OXYBUTYRIQUE.Équiv...  $C^{16}H^{16}O^6 = C^8H^6(C^2H^3)(C^3H^7)O^6$ .Atom...  $C^8H^{16}O^3 = CH^3.CH(OH).C(CH^3.C^3H^7).CO^2H$ .

L'éther méthylpropylacétique,  $C^4H^4(C^{12}H^{14}O^6)$ , traité par l'alcool et l'amalgame de sodium, se convertit en acide  $\alpha$ -méthyl-propyl- $\beta$ -oxybutyrique :



On neutralise peu à peu la solution, à mesure qu'elle devient alcaline; on l'évapore et on lave le résidu à l'alcool; l'acide est mis en liberté par l'acide sulfurique; on l'enlève au moyen de l'éther, et on le purifie en passant par le sel de zinc (Jones).

C'est un liquide huileux, qui ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant. Il se décompose à partir de 170 degrés en aldéhyde ordinaire et en acide méthylpropylacétique, à la manière par conséquent de l'acide diéthylxybutyrique. Il y a en outre formation d'une petite quantité d'une huile épaisse, passant à 260 degrés, sans doute l'anhydride correspondant.

Le sel de zinc,  $C^{16}H^{15}ZnO^6$ , est facile à purifier, en raison de sa plus faible solubilité à chaud qu'à froid (J.).

## IX

ACIDE  $\beta$ -MÉTHYL- $\alpha$ -ÉTHYL- $\gamma$ -VALÉRIANIQUE.

Équiv...  $C^{16}H^{16}O^6 = C^{10}H^8(C^2H^3)(C^4H^5)O^6$ .

Atom...  $C^8H^{16}O^3 = CH^3.CH(OH).CH(CH^3).CH(C^2H^5).CO^2H$ .

On méthyle le  $\beta$ -éthylacétosuccinate d'éthyle, ce qui fournit le méthyléthylacétosuccinate d'éthyle, qu'on saponifie par l'acide chlorhydrique; on traite ensuite l'acide  $\alpha$ -éthyl- $\beta$ -méthylacétopropionique par l'amalgame de sodium (Young).

L'acide libre, séparé de ses sels, se décompose immédiatement en eau et en anhydride.

Le sel de baryum,  $C^8H^{15}BaO^6$  (à 60 degrés), est amorphe, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le sel d'argent, obtenu par double décomposition, est susceptible de cristalliser dans l'eau chaude; il est fort peu soluble dans l'eau froide.

*Anhydride méthyléthylvalérianique.*

Équiv...  $C^{16}H^{14}O^4$ .

Atom...  $C^8H^{14}O^2$ .

Syn. — Octolactone. —  $\alpha$ -éthyl- $\beta$ -méthylvalérolactone.

Il bout à 226-227 degrés. Les bases le convertissent en méthyléthylvalérates (Young).

## X

## ACIDE DE FOSSEK.

Équiv...  $C^{16}H^{16}O^6$ .Atom...  $C^8H^{16}O^3$ .

La potasse alcoolique, en réagissant sur l'aldéhyde isobutylique, fournit plusieurs corps à seize équivalents de carbone, notamment un glycol diisopropylique,  $C^{16}H^{18}O^4$ , et un oxyacide octylique,  $C^{16}H^{16}O^6$ . Pour séparer ce dernier, on sursature la solution potassique par l'acide sulfurique : à la distillation, il passe de l'acide isobutyrique, tandis que le résidu abandonne à l'éther l'oxyacide.

L'acide de Fossek est sous forme d'une poudre cristalline, blanche, fusible à 92 degrés, soluble dans l'eau et dans l'éther, très soluble dans l'alcool.

Le sel de calcium,  $C^{16}H^{15}CaO^6$ , est en cristaux solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le sel de baryum est peu stable, car il commence à se décomposer vers 120 degrés.

Le sel d'argent est amorphe.

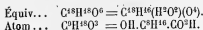
## BIBLIOGRAPHIE

## DES ACIDES OXYCAPRYLIQUES.

- BURTON. — Action des hydracides sur l'acide  $\alpha$ -diéthyl- $\beta$ -oxybutyrique. *American chem. Journ.*, III, 395.
- BUTLEROW. — Oxydation de l'isodibutylène par le permanganate de potassium, acide oxooctylique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 553.
- ENMERT et FRIEDRICH. —  $\gamma$ -diéthylbutyrolactone. *Soc. chim.*, XXXIX, 40.
- ERLENMEYER et SIGEL. — Sur les acides amidocapryliques : acide hydroxycaprylique. *Soc. chim.*, XXII, 408.
- FOSSEK. — Dérivés octyliques de l'aldéhyde isobutylique. *Soc. chim.*, XL, 468.
- HJELT. — Action de l'acide bromhydrique et du brome sur l'acide diallylacétique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 291.
- JONES. — Action de la chaleur sur l'acide  $\alpha$ -méthylpropyl- $\beta$ -oxybutyrique. *Soc. chim.*, XLV, 106.
- LEY. — Oxydation des oxyacides- $\alpha$ . *Soc. chim.*, XXVII, 501.
- MARKOWNIKOW. — Sur les acides oxyisocaprylique et oxyisovalérianique. *Soc. chim.*, XV, 91.
- RAFALSKY. — Sur l'acide dipropyloxalique. *Soc. chim. russe*, XIII, 237.
- SAYTSEW. — Acide tétrabromodipropyloxalique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXXXV, 189.
- SCHNAPP. — Acide  $\alpha$ -diéthyl- $\beta$ -oxybutyrique. *Soc. chim.*, XXX, 256.
- SCHATEKY. — Sur l'acide diallyloxalique et ses dérivés. *Soc. chim.*, XLVII, 582.
- WISCHIN. — Sur l'éthylène-diacétone. *Soc. chim.*, IX, 476.
- YOUNG. — Méthyléthylvalérolactone. *Soc. chim.*, XL, 124.

## VIII

## ACIDES OXYNONYLIQUES.



## I

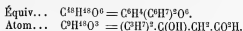
## ACIDE ÉTHYLISOAMYLOXALIQUE.



Il se forme à l'état d'éther, en même temps que les éthers amylohydroxalique et diamyloxalique, lorsqu'on fait réagir le zinc sur un mélange d'iodure iso-amylique et d'éther oxalique. Cet éther se trouve dans la portion qui passe à 224-225 degrés; il est oléagineux, jaune-paille, doué d'une odeur aromatique qui rappelle celle des combinaisons amyliques.

Saponifié par une solution alcoolique de potasse, la solution, acidulée par l'acide sulfurique, cède à l'éther l'acide organique sous forme d'une huile épaisse, qui cristallise peu à peu.

## II

ACIDE  $\beta$ -DIPROPYLÉTHYLÉNOLACTIQUE.

Il a été préparé par Schirokow en oxydant l'allyldipropylcarbinol par une solution de permanganate de potassium. On prend 10 grammes d'alcool pour 27 grammes de permanganate dissous dans 540 grammes d'eau.

C'est un liquide sirupeux, soluble dans l'alcool et dans l'éther, beaucoup moins dans l'eau.

Le sel de calcium,  $\text{C}^{18}\text{H}^{17}\text{CaO}^6 + \text{Aq}$ , est soluble dans l'acide acétique, ce qui permet la séparation de l'acide oxalique.

Le sel de baryum,  $\text{C}^{18}\text{H}^{17}\text{BaO}^6 + \text{Aq}$ , est soluble dans l'eau : 100 parties d'eau à 20 degrés prennent 8,54 de sel anhydre.

Le sel de plomb se présente sous forme d'une masse emplastique : 100 parties d'eau ne dissolvent, à 19°,5, que 1,59 partie de sel.

Le sel de cuivre,  $C^{18}H^{17}CuO^6$  (à 100 degrés), est une masse brune, assez peu soluble.

Le sel d'argent,  $C^{18}H^{17}AgO^6$ , se dépose par le refroidissement en cristaux prismatiques (S.).

## III

ACIDE  $\beta$ -DIISOPROPYLÉTHYLÉNOLACTIQUE.

Équiv...  $C^{18}H^{18}O^6 = C^6H^4(C^6H^7)^2O^6$ .

Atom...  $C^9H^{18}O^3 = (C^3H^7)^3.C(OH).CH^2.CO^2H$ .

Préparé, comme le précédent, par Lebedinsky en oxydant au moyen du permanganate de potassium l'allyldiisopropylcarbinol. Liquide sirupeux, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Les sels de baryum et d'argent présentent une apparence cornée.

## BIBLIOGRAPHIE

## DES ACIDES OXYNONYLIQUES.

FRANKLAND et DUPPA. — Synthèse des acides de la série lactique. *Soc. chim.*, X, 338.

— Acide éthylisoamyloxyalique. *Soc. chim.*, X, 400.

LEBEDINSKI. — Acide  $\beta$ -diisopropylénolactique. *Soc. chim. russe*, XIII, 38.

SCHIROKOW. — Oxydation de l'allyldipropylcarbinol. — Acide dipropyléthylénolactique. *Soc. chim.*, XXXVI, 145, 149.

## IX

## ACIDES-ALCOOLS A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS

## I

ACIDES  $C^{20}H^{30}O^6$ .Équiv...  $C^{20}H^{30}O^6 = C^{20}H^{18}(H^2O^2)(O^4)$ .Atom...  $C^{40}H^{60}O^3 = OH.C^9H^{18}.CO^2H$ .ACIDE  $\gamma$ -OXYDÉCYLIQUE.Équiv...  $C^{20}H^{20}O^6 = C^{20}H^{18}(H^2O^2)(O^4)$ .Atom...  $C^{40}H^{20}O^3 = C^6H^{18}.CH(OH).CH^2.CH^3.CO^2H$ .

Schneegans a démontré que la réaction de Perkin est applicable à la série grasse et qu'elle permet d'obtenir des dérivés qu'on peut transformer en lactones et en acides lactoniques.

Chauffe-t-on à 110-120 degrés un mélange d'œnanthol, d'anhydride acétique et de succinate de sodium, on obtient l'*acide hexylparaconique*,  $C^{22}H^{48}O^8$ , qui est l'anhydride de l'acide hexitamalique,  $C^{22}H^{20}O^{10}$ :



Soumis à la distillation sèche, l'acide hexylparaconique perd de l'acide carbonique et donne finalement, vers 300 degrés, un liquide huileux en grande partie soluble dans le carbonate sodique : la partie soluble est l'acide décylénique et la partie insoluble est un isomère, l'hexylbutyrolactone :



Cet anhydride se forme encore :

1° Lorsqu'on chauffe avec une lessive de soude l'acide  $\gamma$ -bromodécylénique,  $C^{20}H^{40}BrO^4$  :



2° Lorsqu'on chauffe doucement l'acide décylénique avec de l'acide sulfurique.

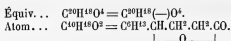
Isolé à froid de son sel de baryum par l'acide chlorhydrique et l'éther, l'acide  $\gamma$ -oxydécylénique se sépare sous forme d'un liquide huileux, qui cristallise à basse température. Il est soluble dans le carbonate sodique. C'est un corps fort

peu stable, car il perd lentement de l'eau sous la cloche sulfurique, rapidement au contact de l'eau acidulée ou à chaud, pour se convertir en anhydride.

Le  $\gamma$ -oxydécylate de baryum,  $C^{20}H^{40}BaO^6 + Aq$ , cristallise avec un équivalent d'eau lorsqu'on évapore doucement une solution aqueuse. Il est alors en petites tables rhombiques, très solubles dans l'eau, surtout à chaud, solubles dans l'alcool bouillant. La solution est-elle évaporée à l'ébullition, le sel se dépose sous forme d'une masse gommeuse.

Le sel d'argent,  $C^{20}H^{40}AgO^6$ , est un précipité blanc, susceptible de cristalliser dans l'eau bouillante en petites aiguilles (S.).

### Anhydride $\gamma$ -oxydécylique.



SYN. — Décy lactone. — Hexylbutyrolactone.

Pour l'obtenir aisément, on unit l'acide décylnique à l'acide bromhydrique fumant, ce qui fournit l'acide bromodécylique :

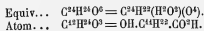


En traitant à une douce chaleur ce produit d'addition par le carbonate sodique, l'anhydride se sépare bientôt sous forme d'un liquide huileux, peu soluble dans l'eau, doué d'une odeur savonneuse particulière, restant liquide dans un mélange réfrigérant, bouillant à 281 degrés.

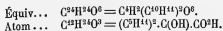
Il se comporte du reste comme les lactones en général : l'eau de baryte, par exemple, le transforme dans l'oxacide correspondant (S.).

## II

### ACIDES $C^{24}H^{48}O^6$ .



### ACIDE DIISOAMYLOXALIQUE.



Il a été préparé synthétiquement à l'état d'éther, par Frankland et Duppa, en faisant réagir le zinc sur un mélange d'iodure d'amyloxy et d'éther oxalique; il est accompagné des éthers amyloxy et éthylamyloxy (voy. *Acides oxyanthyliques*).



Pour le préparer, on saponifie son éther par l'eau de baryte, on élimine l'excès de réactif et on décompose le sel de baryum par l'acide sulfurique.

L'acide diisoamyloxalique est sous forme de filaments soyeux, brillants, incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il fond 122 degrés, température plus élevée que celle qui correspond à la fusion des acides de la même série ; il se solidifie à peine au-dessous de son point de fusion. A une température plus élevée, il se sublime et se condense sur un corps froid en flocons neigeux, blancs, cristallins.

Le sel de baryum,  $C^{24}H^{32}BaO^6$ , se dépose à l'évaporation sous forme de petites aiguilles élastiques qui, desséchées, ressemblent à de la laine.

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{24}H^{32}O^6)$ , bout à 262 degrés ; sa densité à 13 degrés est de 0,9137.

L'éther isoamylique,  $C^{40}H^{40}(C^{24}H^{32}O^6)$ , bout à 280-290 degrés (F. et D.).

### III

#### ACIDES $C^{26}H^{26}O^6$ .

Aucun oxyacide répondant à cette formule n'est connu jusqu'ici.

### IV

#### ACIDES $C^{28}H^{28}O^6$ .

Équiv...  $C^{28}H^{28}O^6 = C^{28}H^{26}(H^2O^2)(O^4)$ .  
 Atom...  $C^{44}H^{28}O^3 = OH.C^{13}H^{26}.CO^2H$ .

#### ACIDE OXYMYRISTIQUE.

Équiv...  $C^{28}H^{28}O^6$ .  
 Atom...  $C^{44}H^{28}O^3$ .

Suivant Rod. Müller, l'essence retirée des fruits d'Angélique (*Angelica archangelica* Omb.) est un liquide ambré, légèrement acide, d'une densité de 0,8549 à 15 degrés, déviant à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée ; c'est un mélange de carbures d'hydrogène et de principes oxygénés qu'on ne peut séparer par distillation. Il faut traiter l'essence rectifiée par la potasse alcoolique, au cohobateur, faire passer dans la solution un courant de gaz carbonique, évaporer l'alcool et reprendre le résidu par l'eau ; on sépare les carbures qui surnagent, on évapore à sec, on acidule par l'acide sulfurique et on distille dans un courant de vapeur d'eau : il passe à la distillation un acide valérianique, qui paraît être l'acide méthyléthylacétique.

Le résidu peu volatil de la distillation de l'essence fournit, par le même traitement, un acide qui cristallise dans l'alcool en lamelles blanches, nacrées, fusibles à 51 degrés, ayant la composition d'un acide oxymyristique.

Cet acide ne peut être distillé sans décomposition. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool (M.).

Le *sel de potassium*,  $C^{28}H^{27}KO^6 + H^2O^2$ , se comporte comme un savon. Il cristallise dans l'alcool en agrégats mamelonnés, fort peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante.

Le *sel de calcium*,  $C^{28}H^{27}CaO^6$ , est un précipité volumineux, que l'eau bouillante dissout pour l'abandonner par le refroidissement en aiguilles microscopiques.

Le *sel de baryum*,  $C^{28}H^{27}BaO^6$  (à 100 degrés), est un précipité floconneux, moins soluble encore que le sel précédent.

Le *sel de plomb*,  $C^{28}H^{27}PbO^6$  (à 110 degrés), est un corps floconneux, à peine soluble dans l'eau.

Le *sel de cuivre*,  $C^{28}H^{27}CuO^6$  (à 110 degrés), est sous forme d'une masse verdâtre, insoluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*,  $C^{28}H^{27}AgO^6$ , obtenu par double décomposition, est blanc, pulvérulent, peu stable, car il noircit à la lumière (M.).

D'après Müller, l'existence d'un dérivé benzoïque démontre que l'acide oxymyristique appartient à la série lactique.

Ce dérivé benzoïque,  $C^{14}H^4O^2$  ( $C^{28}H^{28}O^4$ ), en atomes :



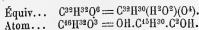
qu'on obtient avec le chlorure benzoïque, cristallise dans l'alcool en lamelles incolores, fusibles à 68 degrés. Il est acide, car il donne un dérivé argentique ayant pour formule :  $C^{14}H^4O^2(C^{28}H^{27}AgO^4)$ . Müller ne parle pas de l'existence d'un anhydride ou lactone oxymyristique.

## V

ACIDES  $C^{30}H^{30}O^6$ .

. . . . .

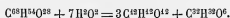
## VI

ACIDES  $C^{32}H^{32}O^6$ .

## ACIDE TAMPICOLIQUE.

Lorsqu'on fait digérer à chaud la tampicine, glucoside extrait par Spirgatis du Jalap de Tampico (*Ipomea simulans* de Hambury), avec un acide minéral,

il se sépare des flocons jaunâtres, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool faible, avec addition de noir lavé :



L'acide tampicolique cristallise en aiguilles microscopiques, incolores, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé graduellement, il fond et se concrète de nouveau par le refroidissement.

Les tampicolates alcalins sont solubles dans l'eau ; les autres sels sont insolubles ou peu solubles.

Le *sel de sodium*,  $C^{32}H^{31}NaO^6$ , est sous forme d'aiguilles microscopiques.

L'*ether éthylique*,  $C^4H^4(C^{32}H^{32}O^6)$ , cristallise en tables rhomboïdales (S.).

## VII

### ACIDES $C^{34}H^{34}O^6$ .

Équiv...  $C^{34}H^{36}O^6 = C^{32}H^{32}(H^2O^2)(O^4)$ .

Atom...  $C^{47}H^{34}O^3 = OH.C^{46}O^{32}.CO^2H$ .

### ACIDE OXYMARGARIQUE.

Suivant Ebert, l'acide oxymargarique se rencontre dans le gras des cadavres, à côté d'acides de la série grasse, les acides palmitique et margarique. La solution alcoolique est précipitée par l'acétate de magnésie pour enlever les acides gras proprement dits ; on filtre et on précipite par l'acétate de plomb dissous dans l'alcool.

Il cristallise en lamelles fusibles à 80 degrés.

Le *sel de magnésium* est très soluble dans l'alcool, qui l'abandonne à l'évaporation à l'état cristallin.

Le *sel d'argent*,  $C^{34}H^{33}AgO^6$ , est un précipité floconneux, amorphe.

## VIII

### ACIDES $C^{36}H^{36}O^6$ .

Équiv...  $C^{36}H^{36}O^6 = C^{36}H^{34}(H^2O^2)(O^4)$ .

Atom...  $C^{48}H^{36}O^3 = OH.C^{47}H^{34}.CO^2H$ .

On n'a signalé jusqu'ici que des dérivés bromés, obtenus par Ulrich, au moyen des acides ricinolique et ricinelaïdique.

1° ACIDE  $C^{36}H^{34}Br^2O^6$ .

SYN. — *Bromure ricinique*. — *Acide dibromoricinolique*.

L'acide ricinique,  $C^{36}H^{34}O^6$ , s'unit au brome, sans dégagement gazeux, avec élévation de température.

Ce produit d'addition est un liquide huileux, plus dense que l'eau, insoluble dans ce liquide, soluble dans l'alcool, encore plus soluble dans l'éther.

Ses combinaisons potassique et ammoniacale sont peu solubles dans l'eau, mais davantage dans l'alcool; les autres sels constituent des masses visqueuses, incristallisables.

Il est facilement décomposé par la potasse alcoolique, qui lui enlève une molécule d'acide bromhydrique, d'où résulte de l'*acide ricinique monobromé*,  $C^{36}H^{33}BrO^6$ , corps huileux, épais, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther (Ulrich).

2° ACIDE  $C^{36}H^{33}Br^3O^6$ .

L'acide ricinique monobromé s'unit à une molécule de brome pour engendrer un acide dibromoricinique monobromé, sans production d'acide bromhydrique.

Huile épaisse, jaune, altérable, que la potasse alcoolique, à 100 degrés, transforme en *acide ricinostéarolique*,  $C^{36}H^{32}O^6$ .

3° ACIDE  $C^{36}H^{32}Br^4O^6$ .

Dérivé tétrabromé qui se forme par la combinaison directe du brome avec l'acide ricinostéarique.

Huile pesante, épaisse, faiblement colorée, peu stable (Ulrich).

## IX

ACIDES  $C^{42}H^{42}O^6$ .

Équiv...  $C^{42}H^{42}O^6 = C^{42}H^{40}(H^2O^2)(O^4)$ .  
 Atom...  $C^{42}H^{42}O^3 = OH.C^{40}H^{40}.CO^2H$ .

Un oxyacide correspondant à cette formule a été signalé par Stürcke, dans la cire de Carnauba. D'après ce chimiste, on peut séparer de cette cire trois acides par des traitements fractionnés avec l'éther de pétrole :

1° Un acide fusible à 72°,5,  $C^{48}H^{48}O^4$ , constituant un isomère de l'acide lignocérique ;

2° L'acide cérotique ou un isomère,  $C^{54}H^{94}O^4$ , corps le plus abondant ;

3° Un corps ne fondant qu'à 103°5,  $C^{42}H^{80}O^4$ , constituant le lactone d'un oxyacide ayant pour formule,  $C^{42}H^{82}O^6$ . En effet, on obtient des sels de ce dernier en traitant le premier par les bases.

L'acide libre ne paraît pas susceptible d'exister à l'état libre, car, lorsqu'on décompose à froid ses sels par l'acide chlorhydrique, le lactone se précipite aussitôt.

Cet anhydride est une poudre cristalline, peu soluble dans l'alcool, même bouillant, plus soluble dans la benzine bouillante et le pétrole chaud ; la potasse le dissout également, mais en le transformant en sel potassique,  $C^{42}H^{41}KO^6$  (Stürcke).

## BIBLIOGRAPHIE

### DES ACIDES-ALCOOLS A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS.

FRANKLAND et DUPPA. — Synthèses d'acides de la série lactique. *Soc. chim.*, X, 400.

MÜLLER (RUB). — Acides méthyléthylacétique et oxymyristique de l'essence d'*Angelica archangelica*. *Soc. chim.*, XXXVII, 574.

SCHNEEGANS. — Sur la réaction de Perkin dans la série grasse : acide  $\gamma$ -oxydécylénique. *Soc. chim.*, XLV, 378.

SPIRGATIS. — Sur la résine du Jalap de Tampico : acide tampicolique. *Soc. chim.*, XV, 287.

STÜRCKE. — Principes contenus dans la cire de Carnauba. *Soc. chim.*, XLIII, 389.

ULRICH. — Dérivés de l'acide ricinoléique. *Soc. chim.*, IX, 225.

## CHAPITRE II

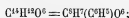
ACIDES  $C^{2n}H^{2n-2}O^6$ .

## GÉNÉRALITÉS.

Les acides à fonction mixte, qui répondent à cette formule, sont monobasiques : les uns sont en même temps des alcools, comme l'acide acryllactique de Pinner et Bischoff; d'autres sont des aldéhydes ou des acétones, comme l'acide pyruvique; d'autres, enfin, sont des anhydroacides, comme l'acide épihydrine-carbonique. Ils sont aux alcools diatomiques  $C^{2n}H^{2n}O^4$  ce que les acides précédents sont aux glycols  $C^{2n}H^{2n+2}O^4$ .

Dans la théorie atomique, on admet que ces acides monobasiques et biatomiques, comme l'acide allyloxybutyrique,  $C^{14}H^{12}O^6$ , résultent de l'entrée d'un radical alcoolique non saturé  $C^{2n}H^{2n-2}$  dans la molécule d'un oxyacide  $C^{2n}H^{2n}O^6$  :

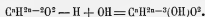
En équivalents :



En atomes :



On peut encore admettre, dans cette théorie, qu'ils tirent leur origine des acides  $C^nH^{2n-2}O^3$  par l'échange de l'hydrogène contre un hydroxyle (OH) :



Les modes de formation et les réactions des *acides-alcools* qu'on trouve dans cette famille, ainsi que dans les séries moins hydrogénées, sont très voisins de ceux qui ont été indiqués dans le chapitre précédent.

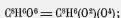
Les *acides-aldéhydes* sont des acides monobasiques qui dérivent par déshydrogénation des acides-alcools correspondants. Ils possèdent toutes les réactions typiques des aldéhydes : en fixant de l'hydrogène, ils reproduisent leurs générateurs; en fixant de l'oxygène, ils se transforment en acides bibasiques. On admet, dans la théorie atomique, que leur molécule renferme le groupe aldéhydique (CHO). Exemple : *acide camphocarbone*,  $C^{22}H^{16}O^6$ , en atomes :



Les *acides-acétones*, appelés encore *acides-kétones*, sont ceux qui renferment

dans la théorie atomique le groupe acétonique (CO), comme l'acide diacétique,  $C^8H^6O^6$  :

En équivalents :

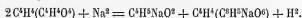


En atomes :



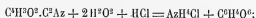
Ils sont les plus nombreux et prennent naissance :

1° Dans l'attaque des éthers des acides gras par le sodium, suivant la méthode de Geuther. C'est ainsi qu'en traitant par le sodium l'éther acétique, il y a dégagement d'hydrogène, formation d'alcool sodé et production d'éther acétylacétique :

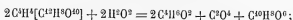


L'acide libre est mis en liberté en saponifiant à froid cet éther par la potasse étendue, acidulant avec l'acide sulfurique et agitant avec l'éther ;

2° En saponifiant à chaud par l'acide chlorhydrique les cyanures acides qui répondent à la formule  $C^{2n}H^{3n-4}O^2(C^2Az)$  :



3° En faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique, étendu de 2 parties d'eau, les acides-acétones bibasiques de la formule  $C^{2n}H^{3n-4}O^{4n}$ . Il y a formation d'alcool et dégagement d'acide carbonique :



3° Lorsqu'on traite par l'alcool absolu le produit de l'action du perchlorure de fer anhydre sur les chlorures acides, ce qui fournit des éthers  $\beta$ -acétoniques. Ces derniers n'avaient guère été préparés jusqu'ici que par l'action du sodium sur les éthers des acides gras (Hamonet).

Les éthers des acides-acétones sont généralement plus stables que les acides libres, ceux-ci, ainsi que leurs sels, se dédoublant en acide carbonique et en acétones sous l'influence de la chaleur. C'est ainsi que l'acide diacétique, même au-dessous de 100 degrés, se scinde en acide carbonique et en acétone ordinaire :



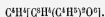
Les acides  $\alpha$ -acétoniques, comme l'acide pyruvique ; les acides  $\gamma$ -acétoniques, comme l'acide acétopropionique ; les acides  $\delta$ -acétoniques, comme l'acide acétylbutyrique, sont cependant assez stables à l'état libre, tandis que les acides  $\beta$ -acétoniques, comme l'acide acétylacétique, ne le sont qu'à l'état de combinaisons étherées. Les acides qui répondent à ces derniers sont préparés par la méthode de Ceresole (voy. *Acide acétylacétique*).

On vient de voir que ces éthers sont saponifiés par les alcalis étendus ; mais

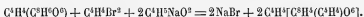
avec des solutions concentrées, on n'obtient plus que des produits de décomposition, c'est-à-dire de l'acide carbonique et des acétones. Ils réagissent, soit sur les métaux, comme le sodium, soit sur les oxydes métalliques, dissous dans la potasse ou dans l'ammoniaque; mais ces dérivés métalliques ne sont pas des sels proprement dits: ils sont peu stables, solubles dans les hydrocarbures, plus rapprochés des corps organométalliques que des sels. Traite-t-on le dérivé sodique de l'éther éthyldiacétique par les éthers iodhydriques, d'après la méthode de Frankland et Duppa, on obtient toute une série d'éthers substitués tels que les suivants:

Éther éthylique de l'acide méthyladiacétique.....	$C^4H^4[C^3H^5(C^2H^3)O^6]$ ;
— — — éthyldiacétique.....	$C^4H^4[C^3H^5(C^4H^5)O^6]$ ;
— — — propyldiacétique.....	$C^4H^4[C^3H^5(C^6H^7)O^6]$ ;
— — — butyldiacétique.....	$C^4H^4[C^3H^5(C^8H^9)O^6]$ , etc.

Ces éthers méthylés, éthylés, etc., traités à leur tour par le sodium et un éther iodhydrique, peuvent subir une seconde fois les mêmes réactions et engendrer des éthers dialkylés. Tel est le cas de l'éther éthylique diéthyladiacétique ou diéthacétylacétate d'éthyle:



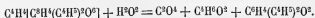
La molécule d'hydrogène peut être remplacée d'un seul coup par un radical bivalent. C'est ainsi que l'éther éthyldiacétique, traité par le bromure d'éthylène et l'alcoolate de sodium, donne lieu à la réaction suivante:



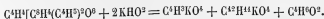
En résumé, on peut remplacer dans les éthers des acides-acétones deux équivalents d'hydrogène par deux radicaux alcooliques monoatomiques ou par un radical bivalent.

Notons, en passant, que des réactions parallèles peuvent se produire avec les éthers chlorhydriques des acides-alcools: avec l'acide chloracétique, par exemple, on obtient l'acide acétylsuccinique, dédoublable par les alcalis en acides acétique et succinique.

Les éthers des acides-acétones sont décomposés par la baryte, comme par la potasse faible, en acide carbonique, alcool et acétones, par suite de la fixation d'une molécule d'eau:



Avec les lessives alcooliques concentrées, il y a production d'alcool et d'acides gras (Wislicenus):



Certains acides-acétones se comportent comme les aldéhydes vis-à-vis des sels de la série grasse et de leurs anhydrides, donnant ainsi naissance à des acides



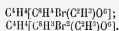
de la série acrylique,  $C^{20}H^{22}-2O^4$  : au lieu de reproduire l'acide-alcool, on n'obtient que l'acide plus simple qui en diffère par une molécule d'eau. Tel est le cas de l'acide pyruvique qui engendre l'acide  $\alpha$ -crotonique, au lieu de l'acide oxybutyrique, lorsqu'on le chauffe avec un mélange d'acétate de sodium et d'anhydride acétique.

Le chlore fournit des produits de substitution avec les éthers des acides-acétones, comme l'éther diacétique dichloré :



corps que les alcalis dédoublent en acétate et en dichloracétate.

Avec le brome, on peut obtenir à la fois des produits d'addition, qui répondent au caractère incomplet de l'acide-acétone, et des produits de substitution; ces derniers se forment facilement avec les éthers acétoacétiques monoalkylés. Ainsi avec l'éther méthylacétacétique, on peut préparer les dérivés suivants :



Le perchlorure de phosphore ne réagit pas sur le groupement acide (carboxyle), mais bien sur le groupe acétonique, d'où résultent des acides chlorés. Avec l'éther diacétique, par exemple, il y a formation d'éther chlorhydrique et de deux acides crotoniques chlorés isomères,  $C^8H^5ClO^4$  :



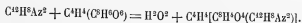
Les chlorures organiques acides réagissent également sur les sels sodiques.

Avec l'ammoniaque, on peut non seulement obtenir des amides, mais encore des combinaisons directes avec les éthers, avec perte des éléments de l'eau.

En tant qu'acétones, les éthers peuvent fixer les éléments de l'acide cyanhydrique pour former des nitriles facilement saponifiables. Par exemple, l'éther diacétique donne un nitrile dont l'acide chlorhydrique sépare un acide oxyprotartrique spécial,  $C^{10}H^8O^{10}$ , que la chaleur transforme en acide citraconique,  $C^{10}H^8O^8$ , et que la baryte change en acide oxyisobutyrique,  $C^8H^8O^6$  (Demarcay).

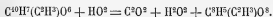
Avec l'oxyammoniaque, il y a production de dérivés nitrosés; c'est ainsi qu'en la faisant réagir sur l'éther diacétique, on obtient l'éther isobutyrique nitrosé,  $C^4H^4[C^8H^7(AzO^3)O^4]$ .

Les hydrazines, en particulier la phénylhydrazine,  $C^{12}H^8Az^2$ , s'unissent aux éthers dès la température ordinaire, avec élimination d'eau. C'est ici la fonction acétonique qui entre en réaction. Il en résulte des combinaisons spéciales, comme l'éther éthylique de l'acide phénylhydrazine-diacétique de Knorr :



La même réaction réussit avec les dérivés monoalkylés de la phénylhydrazine.

Les acides-acétones sont oxydés par l'acide nitrique, avec perte d'acide carbonique et d'eau :



L'acide azoteux engendre des nitroso-acétones :



Traités par l'amalgame de sodium, en solution alcoolique faible, les acides-acétones se transforment en oxyacides,  $C^{2n}H^{2n}O^6$ .

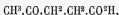
Les anhydro-acides sont difficilement réduits; ainsi, l'acide épiphydrine-carbonique,  $C^6H^4O^6$ , n'est pas attaqué par l'amalgame de sodium.

Enfin, les acides biatomiques de la formule  $C^{2n}H^{2n-2}O^6$  peuvent perdre de l'eau et se convertir en anhydrides, comme les acides  $C^{2n}H^{2n}O^6$ , anhydrides qui reproduisent leurs générateurs sous l'influence des alcalis :



Mais les acides aldéhydiques et acétoniques monoatomiques ne jouissent pas généralement de cette propriété.

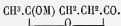
Bredt envisage les acides  $\gamma$ -acétoniques, et même beaucoup d'acides  $\gamma$ -aldéhydiques, l'acide opianique par exemple, comme des  $\gamma$ -oxylactones; ou encore, si l'on veut, comme des anhydro-alcools dont l'hydrogène alcoolique est fortement basique. D'après cela, l'acide lévulique, en atomes :



aurait pour formule rationnelle :



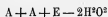
et les lévulinates :



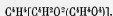
Il s'appuie sur ce fait que l'acide lévulique s'unit à froid à l'anhydride acétique pour engendrer un dérivé acétylé, que la chaleur dédouble en acide acétique et en un mélange d'angélicolactones- $\alpha$  et  $\beta$ ; et que, d'autre part, l'anhydride- $\alpha$  s'unit intégralement à froid à l'acide acétique pour reproduire le dérivé acétylé. Ce dernier, il est vrai, s'unit à la phénylhydrazine, mais il en est de même avec des corps non acides, comme les diacétates d'aldéhydes, qui ont une constitution analogue.

Les réactions qui précèdent établissent des liens nombreux et intéressants entre divers groupes de composés organiques et permettent de réaliser des synthèses remarquables; en remontant aux générateurs, le principe en est simple, mais les applications sont multiples : on peut dire que le jeu de ces

réactions est indéfini et que la plupart des conséquences théoriques sont réalisables par expérience. Avec M. Berthelot, nous allons les résumer dans un algorithme simple, en prenant comme exemple l'éther diacétique : « La formation de cet éther peut être exprimée par l'union de trois molécules génératrices, l'une alcoolique E, les deux autres acides et identiques  $A + A$ , avec élimination d'eau :



ou par abréviation :



« Remplaçons maintenant, dans l'équation génératrice, l'alcool éthylique par l'un de ses homologues ou par un alcool d'une autre série, cet alcool pouvant être monoatomique ou polyatomique, à fonction simple ou à fonction mixte, ce qui revient à opérer sur les éthers acétiques de ces divers alcools : on obtiendra, en vertu de la même réaction, tout un groupe d'éthers analogue au précédent.

« Ce n'est pas tout : on peut remplacer, d'autre part, dans l'équation génératrice l'acide acétique A par un autre acide gras ou par un acide monobasique d'une autre série, ou par un acide polybasique, ou même par un acide à fonction mixte ; c'est-à-dire qu'on opère la même réaction, non plus sur un éther de l'acide acétique, mais sur l'éther d'un autre acide. »

Il en résulte que le nombre des acides  $C^{2n}H^{2n-2}O^6$ , ainsi que celui des séries moins hydrogénées, est pour ainsi dire illimité.

---

## I

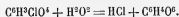
ACIDES  $C^6H^4O^6$ .

## I

## ACIDE ACRYLLACTIQUE.

Équiv...  $C^6H^4O^6 = C^6H^3(H^2O^2)(O^4)$ .Atom...  $C^3H^4O^3 = CH(OH) : CH.CO^2H$  (ou  $CHO.CH^2.CO^2H$ ).

Acide-alcool, ou, plus vraisemblablement, acide-aldéhyde obtenu par Bischoff et Pinner en faisant bouillir l'éther  $\beta$ -chloracrylique avec de l'eau de baryte :



Il y a en même temps formation d'acide malonique,  $C^6H^4O^8$ .

D'ailleurs, l'acide libre est peu stable, car il fixe de l'eau pour donner de l'acide malonique et de l'acide lactique :



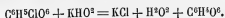
## II

## ACIDE OXYACRYLIQUE.

Équiv...  $C^6H^4O^6 = C^6H^4O^2(-)(O^4)$ .Atom...  $C^3H^4O^3 = \overset{\text{O}}{\text{CH}^2} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}^2\text{H}$ .

syn. — *Acide glycidique*.

Il a été obtenu par Melikow en traitant à froid l'acide  $\alpha$ -chlorolactique par une solution alcoolique de potasse :



On arrive au même résultat en partant de l'acide  $\beta$ -chlorolactique (Erlenmeyer).

Pour le préparer, Melikow traite une solution alcoolique d'acide  $\alpha$ -chlorolactique, obtenu au moyen de l'acide acrylique et de l'acide hypochloreux, par une solution alcoolique de potasse caustique, jusqu'à ce que la solution reste alcaline; après filtration, pour séparer le précipité, on fait passer un courant

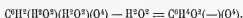
d'acide carbonique et on porte à l'ébullition : par le refroidissement, il se dépose de l'oxyacrylate de potassium, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. On traite ce sel, dissous dans la plus petite quantité d'eau possible, par une quantité calculée d'acide sulfurique, et on agite avec de l'éther qui enlève l'acide libre.

La réaction est la suivante :



L'acide oxyacrylique est un liquide assez mobile, très acide, possédant une odeur qui rappelle celle de certains acides gras ; à chaud, il émet des vapeurs qui irritent fortement les yeux. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Il fixe avec facilité les éléments de l'eau, même à la température ordinaire, pour se transformer en acide glycérique,  $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^8$ . Il s'assimile aussi facilement une molécule d'acide chlorhydrique pour engendrer l'acide  $\beta$ -chlorolactique. D'après cela, on peut le considérer comme le premier anhydride interne de l'acide glycérique, l'acide anhydroglycérique :



En s'unissant avec l'ammoniaque, il donne naissance à l'acide amidolactique.

Ses sels, qui sont très solubles, fixent à chaud les éléments de l'eau et se transforment en glycérates :



Le sel d'ammonium,  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzH}^4)\text{O}^6$ , cristallise dans l'alcool en prismes assez volumineux (Melikow).

Le sel de potassium,  $\text{C}^6\text{H}^3\text{KO}^6 + \text{Aq}$ , cristallise dans l'alcool en aiguilles prismatiques, déliquescentes. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, surtout à chaud. Il commence à se décomposer vers 80 degrés (M.).

Le sel de sodium,  $\text{C}^6\text{H}^3\text{NaO}^6 + \text{Aq}$ , est également peu soluble à froid dans l'alcool, beaucoup plus dans l'alcool chaud, qui l'abandonne par le refroidissement en aiguilles groupées, aplaties, surtout après addition d'éther. Séché sous la cloche sulfurique, il retient seulement un équivalent d'eau. Chauffé au bain-marie, il devient gommeux et jaunit légèrement ; à une température plus élevée, il se décompose avec incandescence, dégage des vapeurs jaunes, dont l'odeur rappelle celle de la crème de tartre chauffée ; même réaction au contact de l'acide sulfurique concentré (Erlenmeyer).

Le sel de calcium donne une solution aqueuse précipitable par l'alcool ; il en est de même du sel de zinc, qui a pour formule :



Le sel d'argent,  $\text{C}^6\text{H}^3\text{AgO}^6$ , qui est assez soluble dans l'eau chaude, se dépose sous forme de belles tables transparentes, orthorhombiques. Il est assez stable

à la lumière et ne commence à se décomposer qu'au-dessus de 100 degrés; chauffé à feu nu, il détone assez vivement. Sa solution aqueuse est partiellement décomposée à l'ébullition, avec production d'un miroir métallique (M.). On obtient les éther glycidiques en chauffant le sel d'argent avec les iodures alcooliques, en présence de l'éther pur.

L'éther éthylique,  $C^2H^4(C^2H^4O^2)$ , bout à 164-163 degrés; sa densité à 21°,6 est de 1,0868 (Melikow et Zelinski).

## III

## ACIDE PYRUVIQUE.

Équiv...  $C^3H^4O^3 = C^3H^4(O^2)(O^1)$ .

Atom...  $C^3H^4O^3 = CH^3.CO.CO^2H$ .

SYN. — *Acide pyroracémique*. — *Acide acétylformique*.

## HISTORIQUE. — FORMATION.

L'acide pyruvique a été découvert par Berzelius dans la distillation de l'acide racémique, d'où le nom d'*acide pyroracémique*. Kolbe l'a envisagé comme un acide oxyacrylique; Debus, qui l'a transformé en acide lactique, le regarde comme l'homologue supérieur de l'acide glyoxylique. Pour Kekulé, c'est de l'acide propionique,  $C^3H^6O^4$ , dans lequel deux équivalents d'hydrogène (2 atomes) sont remplacés par deux équivalents d'oxygène (1 atome).

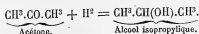
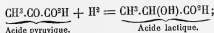
Wichelhaus, considérant, d'une part, que l'acide pyruvique fournit un chlorure normal susceptible de reproduire son générateur; d'autre part, qu'il fixe une molécule d'hydrogène pour se convertir en acide lactique, admet qu'on doit le regarder comme un acide propionique, en atomes :



dans lequel  $H^2$  est remplacé par un atome d'oxygène; d'où la formule :

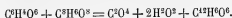


La transformation en acide lactique serait analogue à la transformation de l'acétone en alcool isopropylique :



En un mot, l'acide pyruvique serait un acide acétonique.

Pour M. Berthelot, c'est l'aldéhyde de l'acide lactique,  $C^6H^4(H^2O^2)(O^4)$ . Il est à noter qu'il se comporte comme un aldéhyde vis-à-vis des acides bibasiques. C'est ainsi qu'en le chauffant à 120 degrés avec de l'anhydride acétique et du succinate de sodium bien sec, il engendre un produit de condensation,  $C^{12}H^6O^6$ , qui n'est autre chose que l'anhydride pyrocinchonique :

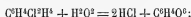


L'acide pyruvique se comporte donc ici, vis-à-vis de l'acide succinique, comme tous les aldéhydes (Fittig et Parker).

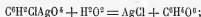
L'acide pyruvique prend naissance dans plusieurs circonstances, notamment dans la distillation sèche des acides tartrique et de l'acide glycérique (Moldenhauer). Il se forme encore :

1° Lorsqu'on chauffe à 130 degrés, avec de l'eau, l'éther de l'acide  $\alpha_2$ -dichloropropionique (Klimenko) ;

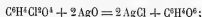
2° Lorsqu'on chauffe l'acide dichloré avec de l'eau, vers 130-140 degrés :



ou mieux, lorsqu'on l'attaque à chaud par de l'oxyde d'argent ou le carbonate d'argent. Il y a d'abord formation d'acide  $\alpha$ -monochloracrylique,  $C^6H^3ClO^4$  (Beckurts et Otto) :



ou encore, finalement :



3° En attaquant de la même manière, par l'oxyde d'argent l'acide  $\alpha_2$ -dibromopropionique. En chauffant au bain-marie des quantités équimoléculaires d'acide et de carbonate, il ne se forme que de l'acide pyruvique (B. et O.);

4° En faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique le cyanure d'acétyle,  $C^4H^3(C^2Az)O^2$  :



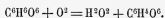
ce qui conduit à envisager l'acide pyruvique comme de l'acide *acétylformique*,  $C^4H^3O^2(C^2H^2O^4)$  (Claisen et Shadwell);

5° Lorsqu'on chauffe à l'ébullition, avec les alcalis, l'acide bromophénylmercapturique : il se scinde en ammoniaque, *p*-bromophénylmercaptan, acides acétique et pyruvique (Baumann) :

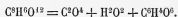


6° Dans l'oxydation du lactate de calcium cristallisé au moyen du perman-

ganate de potassium. On dissout 20 grammes de sel dans un litre d'eau et on ajoute peu à peu 200 centimètres cubes d'une solution de permanganate à 4 pour 100. La réaction s'effectue lentement, à froid. Après filtration, on sursature par l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther, qui s'empare de l'acide pyruvique (Beilstein et Wiegand) :



Erlenmeyer conseille de préparer l'acide pyruvique en distillant avec précaution un mélange d'acide tartrique et de bisulfate de potassium. On fractionne rapidement le produit, de manière à recueillir ce qui passe vers 165 degrés :



#### PROPRIÉTÉS.

L'acide pyruvique est un liquide incolore, à saveur brûlante, dont l'odeur rappelle celle de l'acide acétique; sa densité à 18 degrés est de 1,288; il bout à 165 degrés, mais en se décomposant partiellement à chaque distillation. Chauffé pendant longtemps vers 170 degrés, il se décompose avec production d'acide carbonique, d'acide acétique, d'acide pyrotartrique,  $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^6$ , d'acide citraconique,  $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{O}^8$  (Böttinger); chauffé en vase clos, vers 100 degrés, avec de l'acide chlorhydrique, il donne de l'acide carbonique, de l'acide pyrotartrique,  $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{O}^8$ , ainsi qu'un dépôt de matière charbonneuse (de Clermont) :



Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. La solution aqueuse est-elle soumise à une évaporation lente, il reste un liquide sirupeux, très acide, qui donne avec les bases des sels amorphes, gommeux, alors que l'acide ordinaire fournit des sels cristallins; l'acide retiré de ces derniers se présente également sous la forme sirupeuse, qui paraît constituer un polymère, car ce dernier n'est pas volatil.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie une solution aqueuse d'acide pyruvique avec un excès d'oxyde d'argent, il y a aussitôt réduction, avec formation d'un miroir métallique; le liquide mousse fortement, par suite d'un vif dégagement de gaz carbonique, et, après filtration à chaud, il se fait une abondante cristallisation d'acétate d'argent (Beilstein et Wiegand) :



Lorsqu'on chauffe, en tubes scellés, 1 partie d'acide pyruvique avec 6 parties d'acide sulfurique à 10 pour 100, on constate, après cinq heures de chauffe à 150 degrés, qu'il se produit un violent dégagement de gaz carbonique à l'ouver-



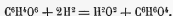
ture des tubes, et que le contenu de ces derniers, neutralisé par la soude, fournit à la distillation de l'aldéhyde ordinaire :



Lorsqu'on fait réagir l'amalgame de sodium sur de l'acide pyruvique, en présence de l'eau, il se fait d'abord un dégagement d'hydrogène qui ne tarde pas à cesser, pour reprendre ensuite; il y a formation d'acide lactique ordinaire (Wislicenus) :

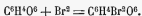


En continuant l'action réductrice plus longtemps, il se produit de l'acide propionique. Le zinc seul, ou mieux en présence d'un peu d'acide sulfurique, opère la même transformation. Il en est de même de l'acide iodhydrique, qui est rapidement absorbé, avec mise d'iode en liberté (W.) :



Même réaction, c'est-à-dire production successive d'acides lactique et propionique, avec le biiodure de phosphore (W.).

Il fixe également une molécule de brome pour engendrer de l'acide lactique dibromé :

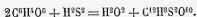


Au contact de quatre à cinq fois son volume de perchlorure de phosphore, il dégage de la chaleur et le tout se dissout par une légère élévation de température; en ajoutant alors trois à quatre volumes d'alcool, jusqu'à cessation de dégagement gazeux, puis ensuite beaucoup d'eau, il se sépare un liquide huileux, incolore, à odeur agréable, bouillant à 160 degrés, l'*éther propionique dichloré*,  $C^4H^4(C^2H^4Cl^2O^4)$ ; chauffé à 130 degrés, avec de l'eau, cet acide régénère l'acide pyruvique, accompagné d'un peu d'éther pyruvique; bouilli avec un lait de chaux ou avec de l'eau de baryte, il se transforme en *éther carbo-cétoxylique*,  $C^6H^4O^8$  (Klimenko). Suivant Seissl, le perchlorure de phosphore, en présence de l'alcool, fournit un mélange d'éthers monochloropyruvique et dichloropyruvique.

L'acide pyruvique n'est pas attaqué à froid par l'acide nitrique; à chaud, il y a production d'anhydride carbonique, d'acide oxalique, le tout accompagné de traces d'acide formique. Théoriquement, on devrait obtenir par oxydation de l'*acide malonique*,  $C^6H^4O^8$ ; mais cette transformation n'a pas été effectuée; toutefois, l'acide bromé qui en dérive, traité par l'oxyde d'argent, se convertit en *acide mésoxalique*,  $C^6H^2O^{10}$ , lequel est un dérivé malonique. Au contact du bioxyde de baryum, la réaction est si vive que le tout est projeté hors du vase; si la solution est étendue, l'action est moins énergique, et il paraît se former un acide particulier. Avec l'acide chromique, on n'obtient que les acides carbonique et acétique.

Laissé en contact avec de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique, l'acide pyruvique engendre de l'acide lactique (Böttiger).

L'acide sulfhydrique précipite l'acide libre avec production d'un corps très soluble dans l'eau, fondant vers 87 degrés, ayant pour composition  $C^{12}H^8S^3O^{10}$  :



Ce corps est détruit par l'eau, avec dégagement d'hydrogène sulfuré; par l'acide iodhydrique, avec formation d'acide thiolactique. Avec le pyruvate de potassium, l'hydrogène sulfuré engendre un thiodilactate; avec le sel argentique, les acides acétique et thiolactique (Böttinger).

Par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur l'acide pyruvique, Böttinger a obtenu un acide azoté, l'acide uvitonique; avec l'aniline, il y a formation d'un corps cristallisé,  $C^{28}H^{16}Az^3O^2$ , tandis que la p-toluidine engendre un corps cristallin, fusible à 238 degrés, auquel l'analyse assigne pour formule  $C^{32}H^{20}Az^3O^2$  (Lazarus); en dissolvant simplement l'aniline dans l'éther, on peut isoler un dérivé plus simple,  $C^{18}H^9AzO^4$  (B.) :

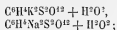


Les mercaptans s'unissent à l'acide pyruvique avec dégagement de chaleur. Chauffe-t-on, au bain-marie, un mélange équimoléculaire de phénylmercaptan et d'acide pyruvique, dissous dans trente fois son poids de benzine, il se dépose par le refroidissement des prismes brillants, fusibles à 87 degrés, volatils sans décomposition au-dessous de 100 degrés, ayant pour composition  $C^{16}H^{10}S^2O$ , (Baumann), c'est l'*acide sulfophénylpyruvique* :

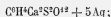


On peut aussi faire réagir l'acide pyruvique sur les phénols, d'après la méthode de Baeyer, en présence de l'acide sulfurique. Ce procédé de synthèse permet l'introduction de carbures aromatiques dans les acides acétoniques et aldéhydiques de la série grasse. En dissolvant par exemple, l'acide dibromopyruvique dans 20 parties d'acide sulfurique concentré et en ajoutant peu à peu une quantité équimoléculaire de benzine, l'eau sépare un acide énergique, cristallisable en aiguilles fusibles à 167 degrés : l'*acide dibromatrolactique*, que l'amalgame de sodium et l'eau ramènent à l'état d'acide atrolactique,  $C^6H^5(C^{12}H^5)O^6$ .

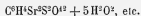
En sa qualité d'acide aldéhydique, l'acide pyruvique se combine aux sulfites, et l'acide sulfureux aux pyruvates. On obtient ainsi des combinaisons neutres ou acides. Clewing a préparé les sels *acides de potassium*,  $C^6H^5KS^2O^{12}$ , *de sodium*,  $C^6H^5NaS^2O^{12}$ ; les *sels neutres de potassium et de sodium* :



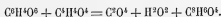
le sel de calcium :



le sel de strontium :



Lorsqu'on chauffe l'acide pyruvique avec 4 à 5 parties d'anhydride acétique et autant d'acétate de sodium sec, il se dégage lentement de l'acide carbonique et l'éther de pétrole enlève au produit de la réaction un produit de condensation qui présente tous les caractères de l'acide  $\alpha$ -crotonique :



Chauffé avec de la diméthylaniline et du chlorure de zinc, l'acide pyruvique engendre une leucobase, qui devient verte par oxydation (Homolka). En remplaçant dans cette réaction l'acide pyruvique par l'acide phénylglyoxylique, Peter a obtenu la leucobase du *vert de malachite*.

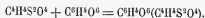
Lorsqu'on chauffe à 120 degrés un mélange d'acide pyruvique, de phénol et d'acide sulfurique, il y a dégagement d'acide carbonique, et production d'une matière colorante analogue à la *benzaurine*, qui se prépare de la même manière avec l'acide phénylglyoxylique (H.).

Lorsqu'on ajoute goutte à goutte à du cyanure de potassium, tenu en suspension dans l'alcool bouillant, de l'acide pyruvique, il se dépose par le refroidissement des cristaux fusibles à 151 degrés, représentant le sel de potassium de la cyanhydrine de l'acide pyruvique (Gerson):



C'est le sel de l'*acide  $\alpha$ -cyano- $\alpha$ -oxypropionique*,  $C^8H^5(C^2Az)O^6$ .

Un autre produit d'addition est celui qui résulte de la combinaison de l'acide pyruvique avec l'acide thioglycollique,  $C^4H^4S^2O^4$ , réaction qui s'effectue avec un vif dégagement de chaleur :



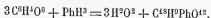
Ce corps fond à 109-110 degrés (Bongartz).

Avec l'acide hippurique, en présence de l'anhydride acétique, la combinaison s'effectue au bain-marie, mais il y a élimination de deux molécules d'eau (A. Hofmann):



Ce dérivé azoté se combine avec les bases; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'essence de pétrole, fusible à 157 degrés.

Enfin, lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène phosphoré dans une solution étherée d'acide pyruvique, il se forme un produit de condensation,  $C^{18}H^9PhO^{12}$ , résultant de la réunion d'une molécule d'hydrogène et de trois molécules d'acide pyruvique, avec élimination de trois molécules d'eau :



Ce corps est neutre, soluble dans les acides et les alcalis; l'eau l'hydrate en reproduisant ses deux générateurs (Engels et Messinger).

## PYRUVATES.

Les pyruvates sont *cristallisés* ou *gommeux*. Les premiers se préparent à basse température, avec l'acide étendu ; les seconds se produisent en évaporant à l'ébullition les solutions salines étendues. Une douce chaleur suffit parfois pour amener cette modification, notamment avec les sels des bases alcalines. Les deux espèces de sels jaunissent par l'action de la chaleur, quelques-uns déjà vers 100 degrés ; tous deviennent d'un jaune-citron vers 120 degrés, teinte qui passe à l'orangé à une température plus élevée. Ils sont colorés en rouge par l'acide sulfurique ; le mélange, soumis à la distillation, laisse dégager de l'acide acétique, accompagné d'un peu d'acide pyruvique.

Les pyruvates ont été étudiés par Berzelius.

Les uns sont solubles dans l'eau, comme les sels alcalins et alcalino-terreux ; ceux qui sont insolubles se dissolvent pour la plupart dans les alcalis caustiques et carbonatés. Ils sont généralement peu solubles ou insolubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Le *pyruvate d'ammonium* est une masse jaune, déliquescente, douée d'une saveur très amère.

Le *pyruvate de potassium* est déliquescent. On l'obtient parfois sous forme de petites paillettes dans le dessiccateur ; mais sa solution étendue l'abandonne en une masse transparente, incolore, gommeuse, fendillée, attirant l'humidité de l'air.

Le *pyruvate neutre de sodium* est susceptible de cristalliser, surtout en présence de l'acétate sodique ; dans ce dernier cas, il se dépose en gros prismes aplatis, coupés à angle droit aux extrémités, tandis qu'une solution pure l'abandonne tantôt en tables rectangulaires, tantôt en lamelles allongées. Les cristaux sont peu flexibles, doux au toucher ; ils ne contiennent pas d'eau de cristallisation et ne jaunissent qu'au-dessus de 100 degrés. Leur solution aqueuse, saturée à l'ébullition, se prend par le refroidissement en une masse cristalline ; saturée à froid, elle est précipitée par l'alcool concentré.

La modification gommeuse est une masse limpide, incolore, fendillée, qu'on obtient en portant à l'ébullition une solution étendue, avant de l'évaporer sous la cloche sulfurique.

Le *pyruvate acide de sodium* s'obtient sous forme d'une gelée transparente lorsqu'on triture le sel neutre avec une solution peu étendue d'acide libre. A l'état sec, l'alcool lui enlève son excès d'acide ; il reste une poudre blanche, légère, douée d'une saveur amère, un peu aigrelette.

Le *pyruvate de baryum*,  $C^6H^3BaO^6 + Aq$ , est en paillettes larges, brillantes, inaltérables à l'air, retenant un équivalent d'eau qui se dégage à 100 degrés. L'acide libre est précipité par l'eau de baryte en excès, aussi le sel est-il moins soluble dans l'eau que les précédents ; la solution aqueuse donne à chaud un sel gommeux qui, desséché à l'air, retient un équivalent d'eau, mais qui se dissout difficilement, même à l'ébullition.

Le sel de strontium,  $C^6H^3SrO^6 + Aq$ , présente les mêmes caractères.

Le *sel de calcium* est en grains cristallins, qu'on peut faire cristalliser de nouveau en le dissolvant dans l'eau froide et en évaporant le soluté à basse température; la moindre chaleur suffit pour le faire passer à l'état de sel gommeux. Soumis à la distillation sèche, en présence d'un excès de chaux, il fournit un peu d'aldéhyde (Hanriot).

Le *pyruvate de lithium* est en grains cristallins, peu solubles, assez stables, car on peut évaporer la solution aqueuse au bain-marie, sans qu'elle devienne jaune ou gommeuse; toutefois, la modification se produit lorsque la solution est très étendue.

Le *pyruvate de magnésium* cristallise difficilement; il devient aisément gommeux et une douce chaleur le jaunit.

Le *pyruvate de glucinium* se présente, à l'état sec, sous forme d'une masse transparente, fendillée, douée d'une saveur douce; un excès de glucine le transforme en sel basique. Les alcalis caustiques ne précipitent pas la solution aqueuse.

Le *pyruvate de zinc*,  $2 \text{C}^6\text{H}^3\text{ZnO}^6 + 3 \text{H}^2\text{O}^3$ , se prépare en dissolvant à froid le carbonate de zinc dans l'acide libre, étendu de son volume d'eau. Le liquide clair laisse déposer une poudre blanche, grasse, à mesure que la saturation s'effectue. L'eau mère, par concentration spontanée, abandonne un sel acide, incolore, gommeux.

Le sel neutre est peu soluble dans l'eau, assez stable, car il ne s'altère pas au-dessous de 100 degrés; au-dessus de cette température, il perd son eau de cristallisation et jaunit de plus en plus.

Lorsqu'on dissout du zinc à froid dans l'acide étendu, il se fait un mélange de sels cristallisé et gommeux; à l'évaporation au bain-marie, le tout passe à l'état gommeux.

Suivant Debus, l'hydrogène dégagé par le métal se fixe en partie sur l'acide et il y a formation de lactate de zinc.

Le *pyruvate de zirconium* est soluble dans l'eau et la solution n'est pas précipitée par l'ammoniaque.

Le *pyruvate de plomb*,  $2 \text{C}^6\text{H}^3\text{PbO}^6 + \text{H}^2\text{O}^3$ , se prépare en faisant dissoudre le carbonate plombique, récemment préparé, dans l'acide libre; lorsque le soluté est presque saturé, il se dépose peu à peu en poudre lourde, grenue. On peut encore verser l'acide dans une solution concentrée d'acétate de plomb: au bout de quelques heures, le sel se dépose sous forme d'une poudre grenue, cristalline. Il perd à 100 degrés son eau de cristallisation; à 110 degrés, il jaunit et passe au jaune-citron vers 120 degrés. Ce sel neutre renferme 58,5 d'oxyde de plomb; desséché pendant longtemps, il en contient jusqu'à 62,4 pour 100. Décomposé par le carbonate de sodium, le sel jaune fournit du carbonate de plomb jaune et une solution citrine de pyruvate sodique, dont la plus grande partie est à l'état gommeux. L'eau mère du pyruvate grenu, saturée autant que possible à froid par le carbonate de plomb, laisse à l'évaporation spontanée une masse gommeuse, acide, que l'eau décompose en un sel neutre insoluble. On obtient le sel gommeux sous forme d'un précipité léger, floconneux, qui ne s'agglutine pas, lorsqu'on décompose la solution d'un pyruvate gommeux par l'acétate de plomb.

Le *pyruvate basique de plomb*,  $C^6H^3PbO^6PbO + Aq$ , se forme lorsqu'on attaque le sel neutre par l'ammoniaque étendue. Il est peu soluble dans l'eau et doit être desséché sous la cloche sulfurique pour éviter l'action de l'acide carbonique de l'air.

Le *pyruvate mercurieux* est un sel blanc, amorphe. L'eau bouillante le dissout légèrement, en laissant une partie indissoute, grisâtre. La même altération s'observe à la température ordinaire lorsqu'on ajoute du nitrate mercurieux dans une solution d'un pyruvate gommeux.

Le *pyruvate mercurique* se prépare en ajoutant, jusqu'à solution, de l'oxyde mercurique dans l'acide libre. A l'évaporation spontanée, il se dépose d'abord un sel neutre, incolore, que l'eau transforme en sel basique, blanc, insoluble dans l'eau bouillante; l'eau mère abandonne à son tour un sel acide, vitreux, jaunâtre.

L'action que les sels ferreux et le sulfate de cuivre exercent sur les pyruvates est caractéristique et permet de reconnaître la présence de l'acide pyruvique.

Le *pyruvate ferreux* se forme lorsqu'on introduit des cristaux de sulfate ferreux dans une solution concentrée de pyruvate de sodium; on verse de l'huile sur le liquide pour éliminer l'action oxydante de l'air. La liqueur qui devient, rouge foncé, se remplit peu à peu de grains cristallins, d'une couleur rouge clair, très solubles dans l'eau, inaltérables à l'air, après lavage à l'eau froide et dessiccation sous la cloche sulfurique.

En dissolvant à chaud du fer divisé dans l'acide étendu, recouvert d'une couche d'huile, la dissolution s'effectue lentement et le tout devient d'un rouge foncé. Lorsqu'il ne se dégage plus d'hydrogène, la liqueur s'épaissit, possède une saveur douceâtre et astringente; elle se dessèche en une masse gommeuse, molle, foncée, donnant des solutés rouges avec l'eau et l'alcool. Évaporée à chaud, une solution un peu étendue laisse déposer un sel ferrique, basique, donnant avec l'ammoniaque un soluté rouge foncé.

Le *pyruvate ferrique* se prépare en saturant l'acide libre avec de l'hydrate ferrique, encore humide. Il est sous forme d'une masse rouge, soluble dans l'eau et dans l'alcool. La solution n'est précipitée ni par les lessives alcalines, ni par les carbonates alcalins.

Le *pyruvate de nickel* est d'un vert-pomme, peu soluble dans l'eau, susceptible d'exister sous les deux modifications.

Le *pyruvate de cobalt* se prépare avec le carbonate et l'acide libre. La liqueur rouge abandonne une poudre grenue, rosée, fort peu soluble dans l'eau. La solution aqueuse, évaporée au bain-marie, laisse un sel rouge, gommeux, fendillé, très soluble dans l'eau. Les deux sels sont insolubles dans les alalis et dans les carbonates alcalins.

Le *pyruvate de cuivre*,  $C^6H^3CuO^6 + Aq$ , s'obtient au moyen de l'acide libre, qu'on sature à froid avec du carbonate de cuivre. Le liquide vert le laisse déposer sous la forme d'une poudre verte, tandis que l'eau mère fournit une gomme verte, formée par un sel basique, décomposable par l'eau.

On peut encore préparer le sel neutre en plaçant des cristaux de sulfate de cuivre dans une solution de pyruvate sodique: il se fait peu à peu une poudre blanchâtre, peu soluble à froid, devenant bleue sous la cloche sulfurique.

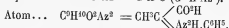
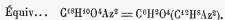
Ce sel, dont la solution est verte, est un peu plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide; évaporée au bain-marie, cette solution ne fournit plus qu'une masse verte, gommeuse, transparente, soluble dans l'eau, dans les alcalis et les carbonates alcalins. La dissolution potassique est d'un bleu foncé; étendue d'eau, elle se trouble, devient verte et laisse déposer, à l'ébullition, de l'oxyde noir de cuivre.

Le *pyruvate d'argent*,  $C^6H^3AgO^6$ , s'obtient en saturant l'acide par l'oxyde d'argent; le liquide, qui s'épaissit, laisse bientôt déposer des feuillets cristallins, qu'on reprend par l'eau bouillante; on filtre à chaud et on place le tout dans un lieu obscur. On peut aussi traiter le pyruvate de sodium par le nitrate d'argent.

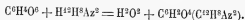
Il cristallise en grandes écailles brillantes, d'un blanc de lait, rappelant l'acide borique; il est doux au toucher, comme le talc. Il ne jaunit qu'au-dessus de 100 degrés, mais il brunit à la lumière. La solution aqueuse jaunit à l'ébullition, dégage de l'acide carbonique et laisse précipiter une poudre grise. Il est soluble dans l'ammoniaque et dans les carbonates alcalins. Traité par l'hydrogène sulfuré, le pyruvate d'argent, d'après Böttinger, se transforme en acide thiolactique,  $C^6H^6S^2O^4$ .

Le *sel gommeux*, préparé par double décomposition avec un sel gommeux et le nitrate d'argent, est blanc, léger, floconneux, plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide, fort altérable à chaud et à la lumière.

#### Acide phénylhydrazine-pyruvique.

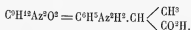


Une solution aqueuse étendue d'acide pyruvique donne avec la phénylhydrazine,  $C^{12}H^8Az^2$ , un précipité caractéristique: les deux corps se combinent directement avec élimination d'une molécule d'eau:



La réaction est assez sensible pour déceler l'acide dans une solution qui n'en contient que 1 pour 100 (Jourdan et Fischer).

L'acide phénylhydrazine-pyruvique cristallise dans la benzine en aiguilles jaunes, fusibles à 192 degrés (J. et F.), à 185 degrés (Japp et Klingemann). L'amalgame de sodium le convertit en *acide phényl- $\alpha$ -hydrazopropionique*,  $C^9H^{12}O^4(C^{12}H^8Az^2)$ , en atomes:



Ce nouvel acide, mis en liberté par l'acide chlorhydrique étendu, cristallise dans l'alcool bouillant en fines aiguilles incolores, fusibles à 152-153 degrés

(J. et F.), à 172 degrés (J. et K.). Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les alcalis, l'acide chlorhydrique concentré. La solution alcaline, réduite par l'oxyde mercurique, reproduit son générateur.

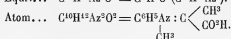
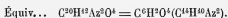
Chauffé au delà de son point de fusion, l'acide phénylhydrazine-pyruvique perd de l'acide carbonique et fournit l'*éthylidène-phénylhydrazine*,  $C^6H^3(C^{12}H^8Az^2)$ .

Les acides minéraux étendus sont sans action, même à chaud. En solution alcoolique, il est étherifié; c'est ainsi qu'on obtient l'éther :



lorsqu'on fait bouillir l'acide libre avec de l'acide sulfurique dissous dans l'alcool. Précipité par l'eau et cristallisé dans l'alcool, cet éther fond à 114-115 degrés (J. et F.), et peut être distillé. D'après Japp et Klingemann, on obtient le même corps, lorsqu'on traite le sodium-méthylacétoacétate d'éthyle par le chlorure de diazobenzine. Il se fait une huile rouge qui cristallise dans l'éther de pétrole en aiguilles jaunes, fusibles à 117 degrés.

*Acide méthylphénylhydrazine-pyruvique.*



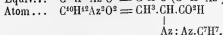
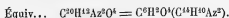
En faisant réagir la méthylphénylhydrazine sur l'acide pyruvique, on obtient l'acide méthylphénylhydrazine-pyruvique.

Il se sépare du mélange, légèrement acide, en gouttelettes oléagineuses, jaunes, qui se concrètent peu à peu. Il se dissout dans l'éther, d'où la ligroïne le sépare en aiguilles jaunâtres, fusibles à 78 degrés. L'eau bouillante le décompose, mais il est plus stable en présence des alcalis.

Il se comporte vis-à-vis des acides autrement que son homologue inférieur : chauffé avec de l'acide chlorhydrique, le soluté se colore en rouge, redevient incolore, puis laisse déposer de fines aiguilles, du sel ammoniac restant dissous. Ces cristaux, qui sont incolores et qui fondent à 206 degrés, paraissent avoir pour formule  $C^{20}H^9AzO^4$ ; ils se formeraient alors de l'équation suivante :



*Acide crésylhydrazine-pyruvique.*



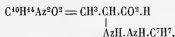
Lorsqu'on mélange des solutions aqueuses d'acide pyruvique et d'o-crésylhydrazine, il se dépose bientôt des aiguilles jaunes, fusibles à 158-159 degrés,



solubles dans l'alcool, le chloroforme, l'acide acétique, beaucoup moins dans l'eau, même bouillante (Raschen).

On obtient le même corps en faisant réagir le chlorure d'o-diazotoluène sur le méthylacétate d'éthyle. Ainsi obtenu, il fond à 156 degrés (J. et K.).

L'acide *o*-crésylhydrazopropionique,  $C^6H^4O^4(C^{14}H^{10}Az^2)$ , en atomes :



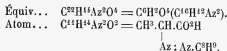
qui résulte de son hydrogénation, est en petites aiguilles, fusibles à 143 degrés.

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{20}H^{12}Az^2O^4)$ , cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 61-62 degrés.

L'acide *p*-crésylhydrazine-pyruvique, isomère avec le précédent, se prépare de la même manière. Il cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 158-160 degrés (R.), à 162 degrés (J. et K.), en se décomposant partiellement. Il est soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'acide acétique, beaucoup moins dans l'eau bouillante, l'éther et la benzine. Japp et Klingemann le préparent en faisant réagir le chlorure de *p*-diazotoluène sur le méthylacétate d'éthyle.

L'éther correspondant s'obtient en chauffant l'acide libre avec de l'acide sulfurique alcoolique. Il cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 106 degrés (J. et K.), à 106-107 degrés (R.).

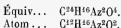
*Acide méthyl-p-tolyldiazine-pyruvique.*



On mélange des solutions d'acide pyruvique et de chlorhydrate de méthyl-*p*-tolyldiazine et on purifie le précipité dans l'éther ou dans la ligroïne.

Il est en prismes jaunes, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme. Chauffé graduellement, il se ramollit vers 81 degrés et fond à 83°,5 en se décomposant (Hegel).

*Acide éthyl-p-tolyldiazine-pyruvique.*



Même préparation que pour le dérivé méthylé.

Fines aiguilles solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'éther de pétrole bouillant (H.).

**Dérivés chlorés.***Acide dichloropyruvique.*Équiv...  $C^6H^2Cl^2O^6 + Aq.$ Atom...  $C^3H^2Cl^2O^3 + Aq.$ 

D'après Hantsch, lorsqu'on attaque l'acide trichlorodiacétylglyoxylique,  $C^{12}H^3Cl^3O^{10}$ , en solution légèrement alcaline, par un excès d'hypochlorite, on obtient finalement un acide fusible à 78-79 degrés, qu'il considère comme un hydrate de l'acide dichloropyruvique. Traité par le brome, il se transforme en *acide dichlorobromopyruvique*,  $C^6HBrCl^2O^6 + 3H^2O^2$ , que les alcalis dédoublent rapidement en dichlorobromoforme et en acide oxalique :

**Dérivés bromés.**

Lorsqu'on maintient en tubes scellés, vers zéro, un mélange équimoléculaire de brome et d'acide pyruvique pur, la couleur rouge disparaît peu à peu, sans production d'acide bromhydrique, et les tubes se remplissent de fins cristaux. Il se fait évidemment un produit d'addition :



Ce corps attire vivement l'humidité de l'air, en dégageant de l'acide bromhydrique ; l'eau et l'alcool le décomposent ; il en est de même de la chaleur. C'est un acide dibromolactique, isomérique ou identique avec l'acide  $\beta_2$ -dibromolactique, car l'amalgame de sodium le transforme en acide lactique ordinaire (Wislicenus).

Lorsqu'on fait réagir à chaud le brome sur l'acide pyruvique, on obtient des produits de substitution, les acides mono et dibromés.

*Acide bromopyruvique.*Équiv...  $C^6H^3BrO^6.$ Atom...  $C^3H^3BrO^3 = CH^2Br.CO.CO^2H.$ 

Il a été préparé par Wichelhaus en chauffant, en tubes scellés, à 100 degrés, l'acide pyruvique avec une molécule de brome, en présence d'un peu d'eau.

C'est un liquide sirupeux, peu stable. Traité par l'oxyde d'argent, il dégage de l'acide carbonique, même à froid, et la liqueur devient neutre ; à une douce chaleur, il y a formation d'acétate d'argent.

Un acide monobromé, probablement isomérique avec le précédent, car il

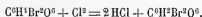
paraît susceptible de cristalliser, prend naissance lorsqu'on expose à l'air humide l'acide dibromolactique ; toutefois, en traitant directement ce dernier par l'eau, le produit cristallin possède la composition d'un acide dibromolactique,  $C^{12}H^8Br^2O^{10}$  (W.).

*Acide dibromopyruvique.*

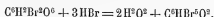
Équiv...  $C^6H^3Br^2O^6 + 2H^2O^2$ .

Atom...  $C^3H^2Br^2O^3 + 2H^2O = CHBr^2.CO.CO^2H + 2H^2O$ .

Il prend naissance lorsqu'on dirige un courant de chlore sur l'acide dibromolactique de Wislicenus, en maintenant le tout au bain-marie pour amener la fusion de l'acide, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. On fait cristalliser dans l'eau le produit de la réaction (de Clermont) :



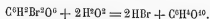
On obtient plus facilement le même corps en chauffant à 100 degrés l'acide pyruvique avec deux molécules de brome, en présence d'un peu d'eau. La solution aqueuse l'abandonne en grandes tables rhomboïdales hydratées, perdant déjà de l'eau à la température ordinaire. L'acide déshydraté cristallise dans les dissolvants anhydres en longues aiguilles, fusibles à 90 degrés (W.), à 93 degrés (de Clermont). Si, dans sa préparation, on chauffe trop longtemps, on n'obtient guère que de l'acétone pentabromé :



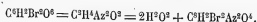
L'acide dibromopyruvique abandonne tout son brome à l'oxyde d'argent, même à froid ; à chaud, il y a dégagement d'acide carbonique, tandis que le produit de la réaction à froid donne de l'acide mésoxalique, qu'on peut extraire au moyen de l'éther, mais qui est accompagné d'acide oxalique.

Traité par l'ammoniaque aqueuse, l'acide dibromopyruvique se transforme en *acide imido-pyruvique*.

Avec l'eau de baryte, à une température de 30-40 degrés, il y a formation d'acide tartronique (Grinaux) :



Chauffe-t-on au bain-marie un mélange formé de 50 parties d'acide dibromé, 50 parties d'urée et 300 parties d'acide sulfurique, il se dépose bientôt des cristaux incolores, qu'on purifie par un lavage à l'eau et une cristallisation dans l'acide acétique. Ce dérivé, qui a pour formule  $C^8H^2Br^2Az^2O^4$ , est peu soluble dans l'eau, l'alcool et les acides, facilement soluble dans les alcalis, avec lesquels il paraît se combiner à froid. C'est une uréide dibromopyruvique, qui prend naissance d'après l'équation suivante (Fischer) :

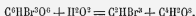


*Acide tribromopyruvique.*Équiv...  $C^6HBr^3O^6 + 2H^2O^2$ .Atom...  $C^3HBr^3O^3 + 2H^2O = CBr^3.CO.CO^2H + 2H^2O$ .

On chauffe à 100 degrés 20 grammes d'acide pyruvique, 80 grammes de brome et 20 grammes d'eau. On purifie les cristaux en les faisant cristalliser dans leur poids d'eau, chauffée vers 80-90 degrés seulement. La liqueur filtrée se remplit d'aiguilles nacrées, légères, rappelant l'aspect de la naphthaline, retenant deux molécules d'eau (Grimaux).

L'acide tribromé fond à 104 degrés, en perdant son eau de cristallisation; au-dessus de son point de fusion, il répand des vapeurs odorantes. Maintenu seulement pendant plusieurs jours à l'étuve, il s'effleurit lentement à la surface, perd son eau de cristallisation et fond à 90 degrés (G.).

Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. L'eau bouillante le décompose rapidement; la vapeur d'eau entraîne du bromoforme, et il y a production d'acide oxalique :



Il se dégage, en outre, de l'acide carbonique et de l'acide bromhydrique.

La solution aqueuse, additionnée d'ammoniaque, se comporte de la même manière; même réaction avec l'acétate de plomb; elle précipite à froid les sels de calcium et donne du bromure d'argent lorsqu'on l'additionne d'azotate d'argent, aiguisé d'un peu d'acide azotique. Elle réduit à chaud le chlorure d'or, l'azotate d'argent ammoniacal, ramène le sublimé à l'état de calomel (G.).

## BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES  $C^6H^4O^6$ .

- BAUMANN. — Sur quelques dérivés de l'acide pyruvique. *Soc. chim.*, XLV, 409.  
 BAUMANN et ESCALES. — Sur les combinaisons du mercaptan phénylique avec les acides acétoniques. *Soc. chim.*, XLVII, 520.  
 BAUMANN et PREUSSE. — Sur l'acide bromophénylmercapturique. *Soc. chim.*, XXXIII, 440.  
 BECKURTS et OTTO. — Transformation de l'acide  $\alpha$ -dichloropropionique en acides chloracrylique et pyruvique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 375.  
 — Action de l'eau sur l'acide  $\alpha$ -dichloropropionique. *Soc. chim.*, XXX, 262.  
 — Action des sels d'argent sur les acides halogénés de la série grassc. *Soc. chim.*, XLV, 555.  
 BEILSTEIN et WIEGLAND. — Sur une nouvelle formation de l'acide pyruvique. *Soc. chim.*, XLIII, 434.  
 BERZELIUS. — Découverte de l'acide pyroracémique. *Poggend. Ann.*, XXXVI, 1.  
 BISCHOFF et PINNER. — Sur l'éther  $\beta$ -chlorolactique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXXIX, 91.  
 BONGARTZ. — Action des acides acétoniques sur les acides thioglycolique et thiacétique. *Soc. chim.*, XLVII, 574.  
 BÖTTINGER. — Action des réducteurs sur l'acide pyruvique. *Soc. chim.*, XXVIII, 80.  
 — Introduction des carbures aromatiques dans les acides acétoniques et aldéhydiques. *Soc. chim.*, XXXIV, 365.  
 — Action de l'aniline sur l'acide pyruvique. *Soc. chim.*, XLII, 436.

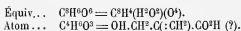
- CLAISSEN et SCHADWELL. — Transformation du cyanure d'acétyle en acide acétonique correspondant. *Soc. chim.*, XXX, 508.
- CLERMONT (DE). — Action de l'anhydride sulfurique sur l'acide pyruvique. *Soc. chim.*, XVI, 5.
- Action du brome sur l'acide sulfoxyruvique. *Soc. chim.*, XIX, 103.
- CLERMONT (DE) et SILVA. — Action du brome sur l'acide pyruvique. *Soc. chim.*, XI, 127.
- CLEWING. — Combinaisons de l'acide pyruvique avec les sulfites. *Soc. chim.*, XXXII, 206.
- DEBUS. — Transformation de l'acide pyroraécémique en acide lactique. *Soc. chim.*, I, 40.
- HÉGEL. — Dérivés de l'indol et de l'acide pyruvique. *Soc. chim.*, XLVII, 228.
- ENGELS et MESSINGER. — Action de l'hydrogène phosphoré sur les acides acétoniques. *Soc. chim.*, L, 121; [3] I, 799.
- ERLENMEYER. — Sur l'acide oxypropionique (oxyacrylique). *Soc. chim.*, XXXV, 234.
- Action des déshydratants sur les acides glycérique et tartrique. *Soc. chim.*, XXXVI, 364.
- ERLENMEYER (JUN). — Sur l'acide phénylpyruvique ou acide phényl- $\alpha$ -propionique. *Soc. chim.*, XLIX, 281.
- FINCK. — Action de la baryte sur l'acide pyruvique. *Rép. de chim. pure*, IV, 440 (1862).
- FISCHER. — Dérivés uréiques de l'acide dibromopyruvique. *Soc. chim.*, XLIV, 704.
- FITTIG et PARKER. — Sur la condensation des acides acétoniques avec les acides bibasiques. *Soc. chim.* [3], V, 100.
- GERSON. — Sur quelques dérivés de l'acide pyruvique. *Soc. chim.*, XLVII, 401.
- GRIMAUD. — Dérivés bromés de l'acide pyruvique. *Soc. chim.*, XXI, 390; XXV, 337.
- HANRIOT. — Décomposition de l'acide pyruvique par la chaux. *Soc. chim.*, XLV, 81.
- HANTZSCH. — Sur les acides dichloropyruvique et dichlorobromopyruvique. *Soc. chim.* [3], III, 549.
- HOFMANN (A.). — Sur une combinaison de l'acide hippurique dans l'acide pyruvique. *Soc. chim.*, XLVII, 702.
- HOMOLKA. — Produits de condensation des acides  $\alpha$ -acétoniques. *Soc. chim.*, XLV, 467.
- JAPP et KLINGEMANN. — Sur quelques combinaisons azoïques mixtes. *Soc. chim.* [3], I, 814.
- JOURDAN et FISCHER. — Hydrazines de l'acide pyruvique. *Soc. chim.*, XLII, 387.
- KLIMENKO. — Action du perchlorure de phosphore sur l'acide pyruvique. *Soc. chim.*, XIV, 252; XVIII, 129.
- MELIKOW. — Acide oxyacrylique. *Soc. chim.*, XXXIV, 577.
- Sur la constitution des acides chlorolactique et oxyacrylique. *Soc. chim.*, XXXIV, 578.
- Homologues de l'acide glycidique. *Soc. chim.*, XLI, 311.
- Acides glycidiques. *Soc. chim.*, XLIII, 115.
- MELIKOW et ZELINSKI. — Éthers glycidiques. *Soc. chim.* [3], I, 252.
- MOLDENHAUER. — Distillation de l'acide glycérique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXI, 338.
- RASCHEN. — Dérivés pyruviques des crésylhydrazines. *Soc. chim.* [3], I, 820.
- SEISSL. — Sur les acides pyruvique et lévulique. *Soc. chim.* [3], III, 93.
- VÖLCKEL. — Densité de l'acide pyruvique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCIX, 65.
- WICHELHAUS. — Constitution de l'acide pyroraécémique. *Soc. chim.*, IX, 140.
- Action du brome sur l'acide pyruvique. *Soc. chim.*, XII, 278.
- WISLIGENUS. — Recherches sur l'acide pyruvique. *Bull. Soc. chim.*, V, 472 (1863).
- Produit d'addition bromé de l'acide pyruvique. *Soc. chim.*, XII, 378.

## II

ACIDES  $C^8H^6O^6$ .

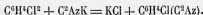
## I

## ACIDE OXYCROTONIQUE.



Syn. — *Acide  $\alpha$ -oxymétacrylique*.

Cet acide, encore mal connu, résulte de l'action d'une solution alcoolique de cyanure de potassium sur le dichloroglycide ou  $\alpha$ -épidichlorhydrine de Reboul,  $C^6H^4Cl^2$  :



Ce cyanure, bouilli avec l'eau de baryte ou avec la potasse alcoolique, est saponifié à la manière ordinaire :



Mais, par suite d'une action plus complète, il y a toujours production d'acide tricarballoylique. La solution alcaline renferme alors deux sels, dont on isole les acides avec l'éther, après avoir acidulé par l'acide chlorhydrique. Les acides libres sont séparés au moyen des sels de plomb, l'oxycrotonate seul étant soluble (Claus et Kölver).

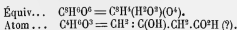
L'acide oxycrotonique, ainsi préparé, est un liquide sirupeux, donnant des sels cristallisables ou sirupeux.

Le *sel de baryum* est incristallisable.

Le *sel de plomb*, d'abord sirupeux, finit par se changer en belles aiguilles cristallines.

Le *sel d'argent*,  $C^8H^5AgO^6$ , est un précipité caséeux.

## II

ACIDE  $\beta$ -OXYISOCROTONIQUE.

On ne connaît jusqu'ici que les dérivés méthylé et éthylé, préparés par Friedrich. En effet, les acides  $\beta$ -chlorocrotonique et  $\beta$ -chlorosicrotonique, traités par

le méthylate et l'éthylate de sodium, ou par la potasse alcoolique, donnent non l'acide libre, mais les acides étherés correspondants.

L'*acide méthoxycrotonique*,  $C^{10}H^8O^6$ , en atomes :



se prépare au moyen de l'acide  $\beta$ -chloro- $\beta$ -crotonique et du méthylate de sodium.

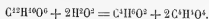
Il cristallise en prismes fusibles à  $128^{\circ},5$  ; il se sublime déjà au-dessous de cette température. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'*acide éthoxycrotonique*,  $C^{12}H^{10}O^6$ , en atomes :



est le produit de la réaction de la potasse alcoolique, vers  $115$ – $120$  degrés, sur l'acide  $\beta$ -chlorisocrotonique ; on neutralise par l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther ; on évapore ce dernier et on fait cristalliser le résidu en un mélange éthero-alcoolique. Il est préférable de remplacer la potasse alcoolique par l'alcoolate de sodium.

Il cristallise en prismes incolores, d'apparence clinorhombique, fusibles à  $137^{\circ},5$ , sublimables en longues aiguilles, même au-dessous de son point de fusion. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, stable vis-à-vis des alcalis ; toutefois, à chaud, les solutions calcique et barytique donnent naissance à des carbonates, et, avec de la potasse, vers  $230$  degrés, il y a production d'alcool et d'acide acétique :



L'acide sulfurique étendu le décompose à une douce chaleur en alcool, acide carbonique et acétone :



Lorsqu'on attaque l'acide  $\beta$ -chlorisocrotonique par la potasse aqueuse, vers  $115$ – $120$  degrés, on n'obtient que de l'acétone et de l'acide tétrolique,  $C^8H^8O^4$ .

L'*éthoxycrotonate d'ammonium* est instable.

Le *sel sodique* cristallise en aiguilles.

Le *sel de potassium*,  $C^{12}H^8KO + 3H^2O^2$ , cristallise dans l'eau en aiguilles pointues, devenant anhydres à  $100$  degrés. Sa solution précipite les sels de fer, de cobalt, de manganèse, de cadmium, mais non ceux de baryum, de calcium et de magnésium.

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{12}H^{10}O^6)$ , préparé avec le sel d'argent et l'iode d'éthyle, cristallise dans l'éther en grandes tables limpides, fusibles à  $30$  degrés (F.).

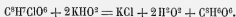
## III

ACIDE  $\alpha$ -MÉTHYLGLYCIDIQUE.Equiv...  $C^8H^6O^6 = C^8H^3(C^2H^3)O^6$ .Atom...  $C^8H^6O^3 = \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \text{CH}^2.C(\text{CH}^3).CO^2H$ .Syn. — *Acide méthoxyacrylique*.

Melikow a préparé synthétiquement un acide chloroxy-isobutyrique, en faisant réagir l'acide hypochloreux sur une solution aqueuse d'acide méthacrylique :



En attaquant cet acide, qui cristallise en longs prismes fusibles à 106-107 degrés, par la potasse caustique dissoute dans 5 grammes d'alcool absolu, il se forme le sel potassique de l'acide  $\alpha$ -méthylglycidique :



On refroidit le mélange et on le précipite par l'éther dès que la solution devient alcaline. Le sel de potassium est additionné d'acide sulfurique et agité avec de l'éther, qui s'empare de l'acide libre.

L'acide  $\alpha$ -méthylglycidique est un liquide épais, doué d'une odeur faible d'acide gras. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il s'unit énergiquement aux hydracides avec un grand dégagement de chaleur, notamment à l'acide chlorhydrique pour reproduire son générateur.

Chauffé pendant plusieurs heures, en tubes scellés, avec une solution aqueuse d'ammoniaque saturée à zéro, il fournit le sel ammoniacal de l'acide amido-oxybutyrique. L'acide correspondant cristallise en prismes microscopiques, peu solubles dans l'eau ; il est isomérique avec celui qui dérive de l'acide  $\beta$ -méthylglycidique. L'acide bromoxy-isobutyrique, qui cristallise en prismes fusibles à 101 degrés, est identique avec celui qui a été obtenu par Kolbe en décomposant par l'eau l'acide dibromoxybutyrique.

Lorsqu'on chauffe à 100 degrés, pendant une demi-heure, une solution aqueuse d'acide  $\alpha$ -méthylglycidique, il y a fixation d'une molécule d'eau et formation d'acide  $\alpha$ -méthylglycérique,  $C^8H^8O^8$  :



Cet acide, qui cristallise en prismes fusibles à 100 degrés, est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther.

L'éther  $\alpha$ -méthylglycidique,  $C^4H^4(C^8H^6O^6)$ , obtenu au moyen du sel d'argent et de l'iode d'éthyle, bout à 162-164 degrés ; sa densité à zéro est de 1,0686 (Melikow et Zelinski).



## IV

ACIDE  $\beta$ -MÉTHYLGLYCIDIQUE.Équiv...  $C^8H^6O^6 = C^6H^3(C^2H^3)O^6$ .Atom...  $C^4H^6O^3 = CH^3 \overset{\text{O}}{\text{CH}} \cdot CH \cdot CO^2H$ .SYN. — *Acide propylène-oxycarbonique.*

Il se prépare en faisant réagir une solution alcoolique de potasse sur l'acide chloroxybutyrique, obtenu par l'action de l'acide hypochloreux sur une solution aqueuse d'acide crotonique. Il se sépare du chlorure de potassium et il se forme le sel potassique de l'acide cherché (Melikow).

L'acide libre, retiré de son sel de potassium par l'acide sulfurique et l'éther, cristallise en prismes rhombiques, fusibles à 84 degrés. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, s'unit à l'acide chlorhydrique pour reproduire son générateur.

Il se combine à l'eau, mais plus difficilement que l'acide- $\alpha$ . En effet, lorsqu'on chauffe à 96 degrés, en tubes scellés, les acides glycidique,  $\alpha$ - et  $\beta$ -méthylglycidiques avec une même quantité d'eau, si les deux premiers se transforment en acides glycériques correspondants au bout d'une heure, le dernier exige environ seize heures pour éprouver une pareille transformation.

Le  $\beta$ -méthylglycidate de potassium,  $C^8H^5KO^6 + Aq$ , est une poudre brillante, perlée, soluble dans l'alcool froid, perdant son eau de cristallisation sous la cloche sulfurique.

Le sel d'argent,  $C^8H^5AgO^6$ , cristallise dans l'eau chaude en prismes, peu solubles dans l'eau froide (M.).

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^2H^3O^6)$ , bout à 172-174 degrés ; sa densité à zéro est de 1,0377.

## V

ACIDE  $\gamma$ -MÉTHYLGLYCIDIQUE.Équiv...  $C^8H^6O^6 = C^6H^3(C^2H^3)O^6$ .Atom...  $C^4H^6O^3 = CH^3 \overset{\text{O}}{\text{CH}} \cdot CH^2 \cdot CO^2H$ .SYN. — *Acide butylglycidique.*

Il résulte de l'action de la potasse alcoolique sur l'acide chloroxybutyrique, dérivé de l'acide  $\beta$ -crotonique et de l'acide hypochloreux.

C'est un liquide qui s'unit à l'acide chlorhydrique pour engendrer l'acide  $\beta$ -chloroxybutyrique, fusible à 85 degrés. Il se combine lentement à l'eau froide

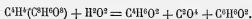
pour donner l'acide  $\beta\gamma$ -dioxybutyrique,  $C^8H^8O^8$ ; la combinaison est rapide à chaud. Il en est de même de ses sels.

Le sel de potassium est cristallisable, très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le sel sodique présente les mêmes caractères.

Les sels de calcium et de baryum sont amorphes. Leurs solutions aqueuses sont précipitables par l'alcool.

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^8H^8O^8)$ , a pour densité 0,9934 à  $21^{\circ},5$ ; il bout à  $145-150$  degrés (Kelly). Une lessive de potasse le décompose en acide carbonique, alcool et alcool allylique :



## VI

## ACIDE ÉPIHYDRINE-CARBONIQUE.

Équiv...  $(C^8H^8O^8)$ .

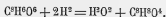
Atom...  $(C^4H^4O^4)^2$  (?).

Cet acide, qui est peut-être un polymère de l'acide- $\gamma$ , a été préparé par Pazschke en attaquant l'épichlorhydrine,  $C^6H^5ClO^2$ , par le cyanure de potassium, ce qui fournit un cyanure qu'on saponifie par les acides.

A cet effet, on chauffe doucement 15 grammes de cyanure de potassium, dissous dans 60 grammes d'eau, avec 20 grammes d'épichlorhydrine; on refroidit le mélange, dès que la réaction est commencée. On obtient ainsi l'épicyanhydrine, corps qui cristallise dans l'eau et dans l'alcool en prismes aplatis, fusibles à  $162$  degrés. Chauffée avec de la potasse, elle dégage de l'ammoniaque et le liquide noircit; avec l'eau de baryte, il se forme un sel organique cristallisable. Elle est saponifiée par l'acide chlorhydrique fumant, ou par l'acide sulfurique étendu, à  $130$  degrés, en vase clos; celui-ci se remplit d'aiguilles incolores, qu'on purifie par un lavage à l'eau et en passant par le sel de baryum, identique à celui qu'on vient de signaler :



L'acide libre est en prismes tronqués, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool; il fond à  $225$  degrés. Il ne se combine ni au chlorure d'acétyle, ni à l'acide chlorhydrique; l'amalgame de sodium est sans action sur lui. L'acide iodhydrique, vers  $160$  degrés, le transforme en acide butyrique :



Le sel de baryum est en aiguilles groupées concentriquement; sa solution aqueuse est précipitée par l'alcool.

Le *sel de plomb* cristallise en lamelles incolores.

Le *sel d'argent*,  $C^6H^5AgO^6$ , obtenu par double décomposition, est un précipité blanc, peu soluble dans l'eau (P.).

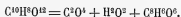
## VII

### ACIDE PYRO-ITA-UVIQUE.

Équiv...  $C^8H^6O^6$ .

Atom...  $C^4H^3O^3$ .

Il a été obtenu par Wilm en soumettant à la distillation sèche l'acide itatartrique,  $C^{10}H^8O^{12}$ , obtenu synthétiquement au moyen de l'acide itaconique et de l'acide hypochloreux par la méthode de Carius. Vers 125 degrés, il y a dégagement d'acide carbonique, formation d'eau et le nouvel acide se condense dans le col de la cornue sous forme de stries huileuses; à 170 degrés, le résidu brunit et, au-dessus de cette température, il passe des produits jaunes, empyreumatiques :



C'est un liquide sirupeux, doué d'une odeur acide, particulière, volatilisable dans la vapeur d'eau, et même directement lorsqu'on le chauffe avec précaution. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool: Ses sels sont incristallisables.

Le *sel de baryum*,  $C^8H^5BaO^6 + Aq$ , est sous forme d'une masse amorphe, vitreuse.

Le *sel de plomb* est hygroscopique, peu soluble; il fond vers 100 degrés en un liquide limpide; bien desséché, il est sous forme de petits globules transparents, poreux.

Le *sel d'argent*, préparé par double décomposition, est un précipité blanc, peu stable, car il se réduit dès la température ordinaire, avec dépôt d'argent métallique (W.).

## VIII

### ACIDE PROPIONYLFORMIQUE.

Équiv...  $C^8H^6O^6 = C^8H^6(O^2)(O^4)$ .

Atom...  $C^4H^3O^3 = CH^3.CH^2.CO.CO^2H$ .

L'acide propionylformique est un acide-acétone qui a été préparé par Claisen et Moritz au moyen du cyanure de propionyle,  $C^6H^5O^2.C^2Az$ . On saponifie ce dernier, bien refroidi, par l'acide chlorhydrique très concentré, correspondant à une molécule d'eau; on ajoute au mélange, qui se prend en masse, de l'acide chlorhydrique d'une densité de 1,10, et on chauffe pendant une heure environ

au bain-marie. L'acide libre est enlevé par l'éther et débarrassé d'un peu d'acide propionique à la distillation fractionnée dans le vide.

L'acide propionylformique est un liquide incolore, épais, légèrement huileux, doué d'une odeur pénétrante, qui rappelle celle de l'acide pyruvique; sa densité est de 1,2 à 17°,5; il distille sans décomposition à 74-78 degrés, sous une pression de 25 millimètres. L'amalgame de sodium le transforme en acide  $\alpha$ -oxybutyrique, fusible à 42-43 degrés.

Les propionylformiates cristallisent assez facilement.

Le *sel de baryum*,  $2\text{C}^3\text{H}^6\text{BaO}^6 + \text{H}^2\text{O}^2$ , est caractéristique: il est formé de prismes aplatis ou de lamelles rhombiques, moins solubles dans l'eau froide que le propionate de baryum. Il perd lentement dans l'air sec son eau de cristallisation, et rapidement à 100 degrés.

Le *sel d'argent*, préparé au moyen de l'acide libre et du carbonate d'argent, cristallise tantôt en aiguilles groupées concentriquement, tantôt en aiguilles affectant la forme pennée. Il est peu soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante l'altère, avec dépôt d'argent métallique.

Les sels des métaux lourds sont assez solubles dans l'eau. Toutefois, une solution concentrée de propionylformiate de potassium précipite par le chlorure de baryum, l'acétate et le sous-acétate de plomb; avec le nitrate mercurieux, il se fait un précipité formé d'aiguilles microscopiques, constitué par un sel mercurieux qui se redissout à l'ébullition. Le sulfate de fer ne donne qu'une coloration d'un violet clair, tandis qu'elle est brun foncé avec le chlorure ferrique (C. et M.).

## IX

### ACIDE ACÉTYLACÉTIQUE.

Équiv...  $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6 = \text{C}^2\text{H}^3(\text{O}^2)(\text{O}^4)$ .

Atom...  $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^3 = \text{CH}^3.\text{CO}.\text{CH}^3.\text{CO}^2\text{H}$ .

Cet acide remarquable, isomérique avec l'anhydride acétique, a été préparé à l'état d'éther, dès l'année 1863, par Geuther. Il a été isolé par Wislicenus, étudié par Conrad et Limpach; il donne naissance à un grand nombre de dérivés intéressants.

On le prépare en abandonnant pendant vingt-quatre heures un mélange de 4,5 parties de son éther éthylique, 2,1 parties d'hydrate de potasse et 80 parties d'eau; on acidule ensuite avec de l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther qui s'empare de l'acide libre. On évapore doucement la solution éthérée, on triture le résidu avec de l'eau et du carbonate de baryum; l'excès d'éther diacétique reste indissous, tandis que l'acide passe à l'état de sel de baryum. La solution barytique, purifiée par des lavages à l'éther, est ensuite décomposée par l'acide sulfurique étendu, puis agitée avec de l'éther (Ceresole).

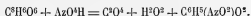
L'acide acétylacétique est sous forme d'un sirop épais, incolore, très acide, miscible à l'eau en toutes proportions. Il a été trouvé par Geuther et Rupstein

dans l'urine des diabétiques, et sa présence explique celle de l'acétone dans certaines urines, abandonnées pendant quelque temps à l'air (R.); ces observations ont été confirmées par Deitchmüller, Tollens et Szymanski.

Il est peu stable, car il se décompose rapidement au-dessous de 100 degrés en acide carbonique et en acétone :



Ce dédoublement, qui est caractéristique, explique la plupart de ses réactions : c'est un acide-acétone proprement dit. Traité par l'acide nitreux, il dégage immédiatement de l'acide carbonique et se transforme en nitrosacétone :



Son dérivé le plus important est l'*éther éthyldiacétique*,  $\text{C}^4\text{H}^4(\text{C}^2\text{H}^6\text{O}^6)$ , appelé aussi *acide éthyldiacétique*, parce qu'il forme avec les bases des combinaisons plus ou moins analogues aux sels.

Le *sel de baryum*,  $\text{C}^8\text{H}^5\text{BaO}^6 + \text{Aq}$  (?), est déliquescent, amorphe. A l'évaporation de ses solutions, même dans le vide, il se dédouble partiellement en acétone et en carbonate de baryum, décomposition qui est totale à chaud, en présence de l'eau :



Sa solution aqueuse, qui colore les sels ferriques en violet, ne précipite pas par l'azotate d'argent.

Les *sels de cuivre* et *d'argent* sont très instables et se comportent de même que les sels ferriques (C.).

## BIBLIOGRAPHIE

### DES ACIDES $\text{C}^8\text{H}^6\text{O}^6$ .

- BRANDÈS. — Recherches sur l'acide acétique. *Soc. chim.*, VII, 501.  
 CERESOLE. — Action de l'acide nitreux sur l'acide acétylacétique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 390.  
 — Acides acétylacétiques : leur préparation. *Soc. chim.*, XXXIX, 35.  
 CLAISEN et MORITZ. — Sur l'acide propionylformique. *Soc. chim.*, XXVI, 335.  
 — Synthèse des nouveaux acides de la série pyruvique. *Soc. chim.*, XXXVII, 139.  
 CLAUS et KÖLVER. — Sur le dichloroglycide : acides carballylique et oxycrotonique. *Soc. chim.*, XVII, 559.  
 DEITCHMÜLLER. — Présence de l'acide acétylacétique dans l'urine des diabétiques. *Soc. chim.*, XLV, 74.  
 FRIEDRICH. — Action des alcalis sur les dérivés halogénés des acides crotoniques. *Soc. chim.*, XLI, 587.  
 GEUTHER. — Éther acétylacétique. *Jahresb.*, 323 (1863); *Zeits. für Chem.*, 5 (1866); *Soc. chim.*, XII, 377.  
 HARTENSTEIN. — Acide épihydrine-carbonique. *Journ. für prakt. Chem.* [2], VII, 295.  
 JAKSCH. — Recherche de l'acide acétylacétique. *Hoppe-Seyler's Zeitsch.*, VII, 487.

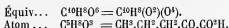
- MATTHEWS et HODGKINSON. — Préparation facile de l'éther acétylacétique. *Soc. chim.*, XXXIX, 156.
- MELIKOW. — Homologues de l'acide glycidique. *Soc. chim.*, XLI, 311.
- Acide butylglycidique. *Soc. chim.*, XLI, 651.
- Acides  $\alpha$ - et  $\beta$ -méthylglycidique. *Soc. chim.*, XLIII, 115.
- MELIKOW et ZELINSKI. — Éthers glycidiques. *Soc. chim.* [3], I, 252.
- PAZSCHKE. — Action du cyanure de potassium sur l'épichlorhydrine. *Soc. chim.*, XIII, 347; XIV, 239.
- RUPSTEIN. — Présence de l'acétone dans l'urine des diabétiques. *Soc. chim.*, XXVI, 226.
- TOLLENS. — Présence de l'acide acétylacétique dans l'urine. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCIX, 36.
- WILM. — Distillation pyrogénée de l'acide itatartrique : acide pyro-ita-uviqne. *Soc. chim.*, VIII, 356.
- WISLIGENUS. — Action du sodium sur l'acide éthyldiacétique. *Soc. chim.*, XII, 377.
-

## III

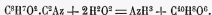
ACIDES  $C^{10}H^8O^6$ .

## I

## ACIDE BUTYRYLFORMIQUE.



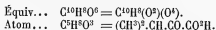
Il se prépare comme ses homologues inférieurs, les acides pyruvique et propionylformique, au moyen du cyanure de butyryle. On saponifie ce corps par l'acide chlorhydrique en excès, d'abord à froid, puis au bain-marie :



Il est accompagné d'acide butyrique et ne paraît pas avoir été obtenu à l'état de pureté par Moritz. Il distille vers 180-185 degrés, en se décomposant partiellement, et passe vers 115 degrés sous une pression de 82-84 millimètres.

## II

## ACIDE ISOBUTYRYLFORMIQUE.



Il se prépare, comme le précédent, au moyen du cyanure d'isobutyryle bouillant à 125-126 degrés; dans la préparation de ce dérivé par le chlorure correspondant et le cyanure d'argent, il se produit un polymère bouillant à 226-228 degrés, le dicyanure de diisobutyryle, lequel donne à la saponification le même acide organique.

L'acide isobutyrylformique est accompagné d'acide isobutyrique, qu'on ne peut séparer entièrement.

C'est un liquide qui passe vers 92-93 degrés, sous la pression de 45 millimètres environ.

## III

## ACIDE MÉTHYLACÉTYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{10}H^8O^6 = C^8H^5(C^2H^3)(O^2)(O^4) = C^8H^4(C^2H^4)O^6$ .Atom...  $C^8H^8O^5 = CH^3.CO.CH(CH^3).CO^2H$ .SYN. — *Acide α-acétylpropionique. — Acide méthylodiacétique.*

L'éther correspondant prend naissance lorsqu'on attaque l'éther acétylacétique sodé par l'iodure de méthyle. On opère ensuite la saponification comme pour l'éther éthyldiacétique, d'après la méthode de Ceresole.

L'acide libre est un liquide épais, très acide, miscible à l'eau en toutes proportions. Il se décompose à chaud en acide carbonique et méthyléthylacétone :



Le *sel de baryum*, qui est très soluble dans l'eau, donne avec le chlorure ferrique une coloration violette. A la distillation sèche, il fournit de l'éthylméthylacétone. Avec l'acide azoteux, il y a formation de nitroséthylméthylacétone,  $C^8H^7(AzO^2)O^2$  (C.).

## IV

## ACIDE β-ACÉTYLPROPIONIQUE.

Équiv...  $C^{10}H^8O^6 = C^{10}H^8(O^2)(O^4)$ .Atom...  $C^8H^8O^3 = CH^3.CO.CH^2.CH^2.CO^2H$ .SYN. — *Acide acétopropionique. — Acide lévulique. — Acide lévulinique.*

## FORMATION. — PRÉPARATION.

Il prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on chauffe la lévulose pendant quatre jours avec son poids d'eau, acidulée avec un dixième de son poids d'acide sulfurique. Il y a formation d'eau et d'acide formique (Grote, Tollens) :

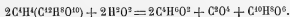


Même réaction avec l'inuline (G. et T.), le sucre provenant du papier et de la sciure de bois, la gomme arabique, le carragaheen (Bente). La glucose ordinaire, traitée par l'acide chlorhydrique concentré, en donne également un peu, accompagné d'acide formique (G. et T.); il en est de même du sucre de lait (Rodewald et Tollens), de la galactose (Kent et Tollens).



Suivant Tollens et Wehmer, on peut poser la règle suivante : tous les vrais hydrates de carbone, et ces substances seules, bouillis avec des acides minéraux étendus, se transforment en un mélange de matières humiques, d'acide formique et d'acide lévulique, la présence de ce dernier étant caractéristique. Exemples : glucose, amidon, sorbine, salicine, amygdaline. L'inosite, l'isosaccharine, la saccharine, le méthylénitane, la phloroglucine, ne donnent point d'acide lévulique ;

2° Lorsqu'on chauffe au bain-marie l'éther acétylsuccinique avec de l'acide chlorhydrique étendu (Conrad) :



L'acide acétopropionique, ainsi préparé, est identique avec l'acide lévulinique de Grote et Tollens : les deux acides possèdent le même point de fusion, le même point d'ébullition, la même densité, etc. (C.). D'après Kiltter, l'indice de réfraction et le pouvoir dispersif sont les suivants :

	Indice de réfraction (Règle D).	Pouvoir dispersif.	Tempéra- ture.
Acide acétopropionique.....	1,4449	0,0064	18°
— lévulinique.....	1,4452	0,0064	17°,5

L'acide ~~lévalin~~ique est le même que celui contenu dans le sel que Müller a nommé *glucate acide de calcium*, mais il est différent de celui du glucate neutre et de l'acide *glucique* de Péligot (G. et T.).

Pour le préparer, Conrad chauffe au bain-marie, dans un appareil à reflux, l'éther acétylsuccinique avec le double de son volume d'acide chlorhydrique étendu, tant qu'il se dégage du gaz carbonique ; on soumet alors le produit brut à la distillation fractionnée. Il passe d'abord de l'alcool, de l'eau et de l'acide chlorhydrique ; puis le thermomètre monte rapidement à 200 degrés. De 200 à 210 degrés, on recueille d'abord de l'éther acétopropionique non saponifié, tandis que la fraction qui passe de 235 à 245 degrés, et qui est la plus abondante, contient l'acide acétopropionique. On peut aussi opérer la saponification avec l'acide sulfurique dilué, mais il faut alors épuiser le produit de la réaction par l'éther, évaporer ce dernier et rectifier le résidu.

L'acide lévulinique se prépare aussi en ajoutant 250 grammes d'acide chlorhydrique ordinaire à une solution de 500 grammes de sucre de canne dissous dans un litre d'eau ; on chauffe au bain-marie, en ajoutant de l'eau à mesure qu'elle s'évapore, tant qu'il se dépose des matières humiques. La réaction terminée, on filtre pour séparer ces produits insolubles, séparation qui se fait facilement lorsqu'on se sert d'acide chlorhydrique et difficilement si on opère avec l'acide sulfurique. On concentre fortement la liqueur filtrée, on l'épuise par l'éther ; celui-ci, à l'évaporation, fournit un résidu qui passe à la distillation de 235 à 245 degrés et qui possède la composition et les propriétés de l'acide lévulinique (Conrad). Il est préférable de faire la distillation dans le vide (Kent et Tollens).

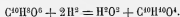
Rischbieth maintient au bain-marie, jusqu'à dissolution complète, 3 kilogrammes d'amidon et 3 litres d'acide chlorhydrique d'une densité de 1,1; on chauffe ensuite la liqueur pendant vingt heures dans un grand ballon, au bain-marie d'eau bouillante. Après avoir séparé les produits humiques, on évapore dans le vide et on soumet le sirop épais, qui reste comme résidu, à la distillation fractionnée au bain d'huile. A 135-150 degrés, sous la pression de 60 millimètres, il passe un liquide jaunâtre qui fournit par le refroidissement, ou par l'addition d'un cristal, l'acide lévulinique à l'état de pureté. Le rendement est de 13 pour 100 du poids de l'amidon employé.

#### PROPRIÉTÉS.

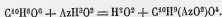
L'acide acétopropionique cristallise en lamelles, fusibles à 32°,5-33 degrés; sa densité est de 1,135 à la température de 15 degrés; il bout à 239 degrés. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le mélange chromique le détruit avec formation d'acide acétique et d'acide carbonique; oxydé par l'acide nitrique, d'une densité de 1,25, il fournit les acides succinique, acétique, oxalique, formique, carbonique et cyanhydrique; il est probable qu'il se forme, dans une phase intermédiaire, de l'acide malonique. Quant à l'acide cyanhydrique, on l'observe fréquemment dans l'oxydation des matières organiques ternaires par l'acide azotique (Tollens).

L'acide acétopropionique n'est pas attaqué par le brome; en présence de l'iode et des lessives alcalines, on observe la production d'iodoforme (T.). Lorsqu'on le chauffe, d'abord à 150 degrés, puis à 200 degrés, avec de l'acide iodhydrique d'une densité de 1,96 et du phosphore rouge, il se transforme en acide valérianique normal, bouillant à 182-184 degrés (Kehrer et Tollens) :



Dans cette réaction, il se forme quelques produits secondaires, notamment des carbures paraffiniques et aromatiques, passant de 127 à 280 degrés. Ils donnent par l'acide nitrique des dérivés nitrés, qui fournissent par réduction les réactions de l'aniline avec le chlorure de chaux. Suivant Wolff, le même acide normal prend naissance lorsqu'on attaque l'acide lévulinique en solution acide par l'amalgame de sodium, tandis qu'une solution alcoolique produit de l'acide  $\gamma$ -oxyvalérianique. Enfin, l'hydroxylamine engendre de l'acide isonitrosovalérianique :



D'après l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide pyruvique, on pouvait s'attendre à voir l'acide lévulinique fournir un acide dichlorovalérique, ou plutôt son chlorure, mais le produit de la réaction est l'acide chlorolévulinique,  $C^{10}H^7ClO^6$  (Seissl).

De même que les autres acides acétoniques, l'acide lévulinique fixe les éléments de l'acide cyanhydrique. Il suffit de le faire digérer, d'abord à la tempé-

rature ordinaire, puis à 80-100 degrés, avec un léger excès de cyanure de potassium, d'aciduler par l'acide chlorhydrique et d'épuiser par l'éther. A la saponification par l'acide chlorhydrique bouillant, ce cyanure se convertit en un acide bibasique, l'acide  $\gamma$ -méthylhydroxyglutarique :



Cet acide se convertit facilement en acide lactonique, par perte d'une molécule d'eau (Kreckeler et Tollens).

#### ACÉTYLPROPIONATES.

Les acétopropionates sont généralement solubles et cristallisables.

Le *sel d'ammonium* cristallise en petites aiguilles (G. et T.).

Le *sel de potassium*,  $C^{40}H^7KO^6$ , est en petites aiguilles, déliquescentes.

Le *sel de sodium* présente les mêmes caractères; il est soluble dans l'alcool absolu.

Le *sel de calcium*,  $C^{40}H^7CaO^6 + H^2O^2$ , est en aiguilles, peu solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*,  $C^{40}H^7BaO^6 + H^2O^2$ , se dépose sous forme d'aiguilles, très solubles dans l'eau, groupées en une masse rayonnée (Block et Tollens).

Le *sel de strontium*,  $C^{40}H^7SrO^6 + H^2O^2$ , cristallise en beaux prismes, très solubles dans l'eau (B. et T.).

Le *sel de zinc*,  $C^{40}H^7ZnO^6$  (à 97 degrés), est en aiguilles ou en lamelles, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de cuivre*,  $C^{40}H^7CuO^6$ , est sous forme d'une poudre cristalline.

Le *sel d'argent*,  $C^{40}H^7AgO^6$ , est caractéristique; il cristallise en belles lamelles incolores, solubles dans 150 parties d'eau à 22 degrés (G. et T.). Suivant Conrad, 100 parties d'eau en dissolvent 0,89.

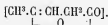
#### ANHYDRIDES LÉVULIQUES.

Équiv...  $C^{40}H^6O^4$ .

Atom...  $C^5H^6O^2$ .

Soumis à la distillation, l'acide lévulique perd de l'eau et donne deux anhydrides isomériques ou *lactones*  $\alpha$ - et  $\beta$ -*angéliques*, *angélicolactones* de Wolff.

1° *Anhydride- $\alpha$ .*



SYN. — *Angélicolactone- $\alpha$ .*

On soumet *lentement* à la distillation l'acide lévulique; le produit distillé, après un lavage à la potasse, est soumis à la distillation fractionnée de manière.

à recueillir d'abord ce qui passe à 165-170 degrés, puis la portion qui passe à 200-210 degrés. La première partie renferme le dérivé- $\alpha$ , la seconde le dérivé- $\beta$ ; c'est ce dernier qui paraît être le produit immédiat de la déshydratation; l'autre, plus abondant, paraissant être le résultat d'une transposition moléculaire.

Le lactone- $\alpha$  est liquide à la température ordinaire; refroidi vers zéro, il se concrète en aiguilles blanches, facilement volatilisables, ne fondant plus qu'à 18 degrés. Il est peu soluble dans l'eau, d'où il est séparé par le carbonate de potassium; l'eau de baryte le transforme en lévulose de baryum (Wolf).

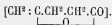
Traité par l'ammoniaque concentrée, il se transforme en *amide lévulinique*,  $C^{10}H^7(AzH^2)O^4$ , corps qui cristallise en tables hexagonales, solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans le chloroforme, fusibles à 107-108 degrés en se décomposant partiellement.

Il se combine si énergiquement au brome qu'il est bon d'opérer en présence du sulfure de carbone et de refroidir. Le produit d'addition est le *dibromovalérolactone*,  $C^{10}H^6Br^2O^4$ , qui cristallise en aiguilles fusibles à 78-81 degrés et que l'air humide transforme en acide bromolévulique.

Refroidi vers zéro, il absorbe énergiquement le gaz chlorhydrique, pour engendrer le *chlorovalérolactone*,  $C^{10}H^7ClO^4$ , ou chlorure lévulique; c'est un liquide rouge, non solidifiable à  $-17$  degrés, que l'eau dédouble en acide chlorhydrique et en acide lévulique. A la distillation, il fournit de l'acide chlorhydrique et le lactone- $\beta$ . Il s'unit, en solution étherée, avec la phénylhydrazine, pour donner l'hydrazone fusible à 178 degrés, la même que celle fournie par l'acide acétyl-lévulique.

Le lactone- $\alpha$  ne paraît pas susceptible d'être réduit par l'amalgame de sodium (W.).

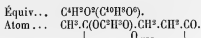
## 2° Anhydride- $\beta$ .



SYN. — *Angélicolactone- $\beta$* .

Le lactone- $\beta$  est assez abondant lorsqu'on distille *vivement* l'acide lévulinique. Le liquide distillé renferme de l'acide non modifié et l'isomère- $\alpha$ ; celui-ci passe dans le vide, vers 51 degrés, sous une pression de 25 millimètres de mercure, et l'autre vers 83-84 degrés. Pour activer la séparation, on traite le mélange par l'eau bouillante, l'isomère  $\alpha$ -étant seul transformé en acide lévulinique.

Le lactone- $\beta$  est encore liquide à  $-17$  degrés; il passe vers 208 degrés sous la pression normale; sa densité est de 1,4084. L'eau de baryte le convertit en acide lévulinique. Il fournit avec le brome un produit d'addition liquide que l'eau transforme en acide bromolévulique; mais il ne s'unit pas à l'acide chlorhydrique (W.).

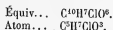
*Acide acétyl-lévulique.*

SYN. — *Acétoxy-γ-valérolactone.*

Il prend naissance, en quantité presque théorique, lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange à poids égaux d'acide lévulique et d'anhydride acétique. Il cristallise dans la ligroïne chaude en petites aiguilles, fusibles à 78-79 degrés, tandis que l'alcool l'abandonne en petits cristaux qui ressemblent à du salpêtre. A partir de 100 degrés, il se dédouble en acide acétique et en α- et β-angélicolactones; réciproquement, l'α-angélicolactone s'unit à l'acide acétique, même à froid, pour le régénérer. Pour Bredt, ces deux réactions inverses, si faciles à réaliser, établissent le caractère lactonique de l'acide acétyl-lévulique et l'acide lévulique lui-même ne doit pas être envisagé comme un acide γ-acétonique, mais comme un γ-oxy-γ-lactone, auquel on doit attribuer la formule acétonique suivante :



A la vérité, l'acide acétyl-lévulique s'unit à la phénylhydrazine pour former une combinaison fusible à 178 degrés; mais la même particularité se présente avec les diacétates aldéhydiques, comme le diacétate d'éthylidène. D'ailleurs, beaucoup d'acides γ-acétoniques et même d'acides γ-aldéhydiques, comme l'acide opianique, les acides vulpique et méconique, se comportent comme des γ-oxy-lactones (Bredt).

**Dérivés chlorés et bromés.***Acide chlorolévulinique.*

Il résulte de l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide lévulinique; on traite par l'éther le produit de la réaction.

Liquide jaune clair, non distillable, se décomposant vers 160 degrés.

Ses sels sont si peu stables que les bases, même faibles, et leurs carbonates lui enlèvent du chlore (Seissl).

L'éther chlorolévulinique,  $\text{C}^4\text{H}^4(\text{C}^{10}\text{H}^7\text{ClO}^6)$ , en atomes :



se prépare en traitant à froid l'éther lévulinique par un courant de chlore,

jusqu'à ce que la liqueur se colore en vert. C'est un liquide incolore, bouillant à 225-230 degrés, ayant pour densité 1,496 à 21 degrés; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme (Conrad et Guthzeit).

*Acide dichlorolévulique.*

Équiv...  $C^{10}H^6Cl^2O^6$ .

Atom...  $C^5H^6Cl^2O^3$ .

L'action du chlore libre sur l'acide lévulique engendre un produit liquide, qui laisse déposer à la longue des cristaux fusibles à 77 degrés, ayant sensiblement la composition d'un dérivé dichloré.

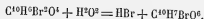
*L'éther dichlorolévulique*,  $C^4H^4(C^{10}H^6Cl^2O^6)$ , obtenu en traitant l'éther lévulique par le chlore en excès, se forme en même temps que l'éther monochloré; en réalité, on obtient un mélange de ces deux composés (Seissl).

*Acide  $\beta$ -bromolévulique.*

Équiv...  $C^{10}H^7BrO^6$ .

Atom...  $C^5H^7BrO^3 = CH^3.CO.CHBr.CH^3.CO^2H$ .

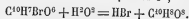
En s'unissant directement au brome, l'anhydride  $\alpha$ -lévulinique fournit le dibromovalérolactone,  $C^{10}H^6Br^2O^4$ , corps très avide d'eau et qui se transforme à l'air humide en acide  $\beta$ -bromolévulique :



On obtient le même dérivé en ajoutant goutte à goutte 4 parties de brome dans un mélange formé de 3 parties d'acide lévulique et de 12 parties d'acide chlorhydrique concentré, refroidi au-dessous de zéro. Après deux ou trois heures, on verse le tout dans l'eau, on filtre et on épuise par l'éther. Ce dernier, à l'évaporation, abandonne un liquide huileux, jaunâtre, qui se concrète sous la cloche sulfurique; on purifie la masse en la faisant cristalliser dans le sulfure de carbone (Wolff).

L'acide  $\beta$ -bromolévulique cristallise en aiguilles, fusibles à 59 degrés; il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, beaucoup moins dans le sulfure de carbone. Le brome, dissous dans le chloroforme, le convertit en acide dibromé,  $C^{10}H^6Br^2O^6$ , identique avec celui de Hell et Kehrér.

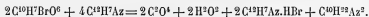
Lorsqu'on le mélange avec du carbonate sodique, molécule à molécule, il y a dégagement d'acide carbonique; au bout de quatre jours, la solution légèrement alcaline renferme du bromure de sodium, de l'acide acétacrylique et de l'acide hydroxylévulique :



Chauffés avec de l'ammoniaque aqueuse, vers 110-120 degrés, les acides bromolévulique et hydroxylévulique fournissent une base,  $C^{16}H^{12}Az^2$ , identique avec la diméthylacétine que Gutknecht a obtenue en réduisant l'isonitrosométhylacétone :



Lorsqu'on chauffe avec précaution, au bain-marie, 1 partie d'acide bromolévulique avec 3 parties d'aniline, la température étant maintenue au-dessous de 100 degrés, il y a formation d'une autre base, ayant pour formule  $C^{40}H^{22}Az^2$  :



Ce corps cristallise en lamelles nacrées, fusibles à 107-108 degrés, bouillant à 281 degrés. D'après cela, l'acétine deviendrait la diméthylpyrazine; l'iso-indol, la diphénylpyrazine; la dyméthylacétine, la tétraméthylpyrazine, et la dernière base serait la tétraméthylidiphényldihydropyrazine (W.).

L'éther bromolévulinique,  $C^4H^4(C^{10}H^7BrO^6)$ , en atomes :



a été préparé par Conrad et Guthzeit en versant goutte à goutte une quantité calculée de brome dans du lévulate d'éthyle dissous dans le double de son volume d'éther refroidi à zéro. On lave à l'eau et on sèche dans le vide.

Liquide huileux, ayant pour densité 1,439 à 15 degrés, bouillant vers 240 degrés en se décomposant partiellement.

#### *Acide dibromolévulique.*

Équiv...  $C^{10}H^6Br^2O^6$ .

Atom...  $C^5H^3Br^2O^3$ .

Il se forme lorsqu'on attaque par le brome, dissous dans le chloroforme, l'acide monobromé :



Lorsqu'on ajoute du brome à une solution aqueuse d'acide lévulique, il ne semble pas y avoir réaction; mais en abandonnant le mélange pendant quelques jours à la lumière solaire, la couleur rouge disparaît peu à peu et il y a formation d'acide dibromolévulique. On arrive plus facilement au même résultat en y ajoutant goutte à goutte 4<sup>cc</sup>,7 de brome dans une dissolution éthérée de 5 grammes d'acide libre.

L'acide dibromolévulique cristallise en aiguilles blanches, fusibles à

112-113 degrés. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, l'acide et l'anhydride acétiques, l'acétate d'éthyle, beaucoup moins dans l'eau, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone et l'éther de pétrole. Tandis que l'eau froide est sans action sur lui, l'eau bouillante le décompose lentement, avec production d'acides carbonique et bromhydrique.

*Acide tribromolévulique.*

Équiv...  $C^{10}H^5Br^3O^6$ .

Atom...  $C^5H^5Br^3O^3$ .

Il se forme en même temps que le dérivé dibromé dans la bromuration de l'acide lévulique (Wolff).

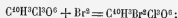
Il cristallise en prismes fusibles à  $81^{\circ},5-82$  degrés. Il est beaucoup plus soluble dans les dissolvants, notamment dans la ligroïne, que l'acide dibromolévulique, propriété qu'on met à profit pour opérer la séparation de ces deux corps (W.).

*Acide trichloracétyl- $\alpha$ - $\beta$ -dibromopropionique.*

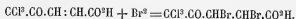
Équiv...  $C^{10}H^3Cl^3Br^2O^6$ .

Atom...  $C^5H^3Cl^3Br^2O^3 = CCl^3.CO.CHBr.CHBr.CO^2H$ .

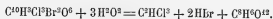
Ce dérivé chlorobromé a été obtenu par Kékulé et Strecker en additionnant de brome une dissolution chloroformique d'acide trichlorophénomalique de Carius ou acide  $\beta$ -trichloracétylacrylique,  $C^{10}H^3Cl^3O^6$  :



en atomes :



Ce produit d'addition est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Il fond à  $97^{\circ},5$  et se sublime lentement à la température du bain-marie. Les alcalis le dédoublent en chloroforme et en acide tartrique nactif :



V

ACIDE  $\alpha$ -MÉTHYL- $\beta$ -OXYCROTONIQUE.

Équiv...  $C^{10}H^8O^6 = C^8H^5(C^2H^3)O^6$ .

Atom...  $C^5H^5O^3 = CH^3.C(OH):C(CH^3).CO^2H$ .

L'acide  $\alpha$ -méthyl- $\beta$ -chlorocrotonique,  $C^{10}H^7ClO^4$ , a été préparé par Friedrich en attaquant par le perchlorure de phosphore le méthyl-acéto-acétate d'éthyle.



Traité à son tour par l'éthylate de sodium, il fournit l'éther  $\alpha$ -méthyl- $\beta$ -oxycrotonique ou acide  $\alpha$ -méthyl- $\beta$ -éthoxycrotonique,  $C^4H^4(C^{10}H^8O^6)$ , en atomes :



Ce corps cristallise dans l'éther en prismes confus, fusibles à 131-133 degrés. Traité par l'acide sulfurique étendu, il se décompose avec dégagement de gaz carbonique; la potasse concentrée dédouble l'acide méthylchlorocrotonique en acide carbonique et en méthyléthylacétone.

## VI

### ACIDE PROPÉNYLGLYCOLLIQUE.



SYN. — *Acide lactangélique ou angélactique.*

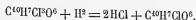
Lorsqu'on fait à froid un mélange à volumes égaux d'aldéhyde crotonique,  $C^8H^6O^2$ , et d'acide cyanhydrique, il ne se produit aucune réaction, même après un contact de plusieurs semaines; mais, si l'on chauffe le mélange à 40 degrés pendant quinze jours, puis à 70-80 degrés pendant une dizaine de jours, le volume se contracte et presque tout l'aldéhyde disparaît, par suite de la formation d'une cyanhydrine,  $C^8H^6O^3.C^2AzH$ . Cette dernière, au contact de l'acide chlorhydrique, s'échauffe, laisse déposer du chlorure d'ammonium, tandis que l'éther enlève un liquide brun, soluble dans l'eau, fortement acide; en le neutralisant par la baryte, on obtient des croûtes cristallines, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude et qui répondent à la formule  $C^{10}H^7BaO^6$ . Les solutions aqueuses de l'acide libre et du sel décolorent fortement l'eau de brome, ce qui prouve qu'il s'agit bien ici d'un oxyacide non saturé; en outre l'eau mère, séparée du sel de baryum, neutralisée par l'eau de baryte, devient acide à l'évaporation, ce qui semble indiquer l'existence d'un anhydride interne (Lobry de Bruyn).

#### *Acide $\gamma$ -chloropropénylglycollique.*



SYN. — *Acide chlorangélactique.*

Il se forme lorsqu'on attaque par le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique l'acide trichlorovalérolactique de Bischoff et Pinner :



Il cristallise en aiguilles fusibles à 116°-116°,5, très solubles dans l'eau

l'alcool et l'éther, beaucoup moins dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone. En sa qualité de corps incomplet, il s'unit directement au brome, pour engendrer l'*acide monochloroxyvalérianique dibromé*.

Traité par deux molécules de perchlorure de phosphore, il donne le corps  $C^{10}H^5Cl^3O^2.Cl$ , qui est le chlorure de l'acide dichlorangélique :



Les chlorangéolactates ont été étudiés par Pinner et Klein.

Le *sel de calcium*, obtenu en neutralisant l'acide libre par le carbonate de chaux, se dépose de sa solution concentrée en cristaux bien définis.

Le *sel de zinc*,  $C^{10}H^8ZnClO^6$ , est un sel anhydre, soluble dans l'eau.

Le *sel de cuivre*,  $C^{10}H^6CuClO^6$ , est une poudre bleu clair, à peine soluble.

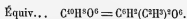
Le *sel d'argent*,  $C^{10}H^6AgClO^6$ , cristallise en aiguilles, peu solubles dans l'eau froide.

L'*ether éthylique*,  $C^4H^4(C^{10}H^7ClO^6)$ , qui se prépare en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique de l'acide, est une huile qui bout vers 230 degrés, en se décomposant partiellement.

L'*ether isobutylique*,  $C^{10}H^{10}(C^{10}H^7ClO^6)$ , se forme de la même manière. Il bout entre 235 et 240 degrés.

## VII

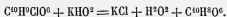
### ACIDE DIMÉTHYLGLYCIDIQUE.



En fixant l'acide hypochloreux, les acides angélique et tiglique donnent naissance à des acides chloroxyvalérianiques :



Traités par la potasse alcoolique, ces oxychloracides fournissent des acides diméthylglycidiques :



L'acide  $\alpha$ -chloro- $\alpha$ -méthyl- $\beta$ -oxybutyrique, fusible à 111°,5, dérivé de l'acide tiglique, donne un *acide  $\alpha\beta$ -diméthylglycidique* qui est cristallisable, tandis qu'il engendre avec l'acide  $\alpha$ -chloroxyvalérique, dérivé de l'acide angélique, un acide diméthylglycidique incristallisable. Cet acide liquide, en fixant les éléments de l'acide chlorhydrique, fournit un acide  $\beta$ -chloroxyvalérique, qui cristallise en grandes lamelles, fusibles à 920 degrés, dont le sel de zinc est cristallin et peu soluble (Melikow et Petrenko Kritschenko).

## VIII

## ACIDE DE LIMPRICHT.

Équiv...  $C^{10}H^8O^6$ .Atom...  $C^5H^4O^3$ .

Suivant Limpricht, lorsqu'on chauffe avec de l'eau de baryte l'acide muconique,  $C^{12}H^6O^8$ , il se dédouble en acides carbonique, acétique et succinique; en outre, il paraît se former un acide répondant à la formule  $C^{10}H^8O^6$ . L'équation suivante rend compte de la réaction :



D'après Limpricht, cet acide serait incristallisable.

## IX

## DÉRIVÉS CHLORÉ ET BROMÉ.

En sa qualité d'acide doublement incomplet, l'acide pyromucique donne avec le chlore et le brome des produits d'addition :



corps qu'on peut considérer comme des dérivés tétrasubstitués des acides  $C^{10}H^8O^6$ . (Voy. *Acide pyromucique*.)

## BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES  $C^{10}H^8O^6$ .

BENTE. — Préparation de l'acide lévulinique. *Soc. chim.*, XXIV, 388.

BISCHOFF et KLEIN. — Sur le chloral butylcyanhydrique et ses dérivés. *Soc. chim.*, XXXII, 145.

BISCHOFF et PINNER. — Acide chlorangéactique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXXIX, 388.

BLOCK et TOLLENS. — Sur quelques sels de l'acide lévulinique. *Soc. chim.*, XLIX, 494.

BLOCK, KRECKELER et TOLLENS. — Action de l'acide cyanhydrique sur l'acide lévulinique: acide  $\gamma$ -méthylhydroxyglutarique. *Soc. chim.*, XLIX, 494.

BRANDÈS. — Éthers de l'acide méthylacétacétique. *Zeits. für Chem.*, 458 (1866).

BRENDT. — Sur l'acide acétyl-lévulinique et sur les acides  $\gamma$ -acétoniques. *Soc. chim.*, XLVII, 584.

— Acide acétyl-lévulinique. *Soc. chim.* [3], IV, 678.

CERESOLE. — Sur les acides acétylacétiques: acide méthylacétacétique. *Soc. chim.*, XXXIX, 36.

CONRAD. — Sur l'acide acétopropionique et sur son identité avec l'acide lévulinique. *Soc. chim.*, XXXIII, 16.

- CONRAD et GUTHZEIT. — Sur les éthers lévuliques halogénés. *Soc. chim.*, XLV, 100.
- FRIEDRICH. — Acide  $\alpha$ -méthyl- $\beta$ -méthyl-chlorocrotonique. *Soc. chim.*, XLI, 588.
- GROTE et TOLLENS. — Acide lévulinique obtenu par l'action de l'acide sulfurique dilué sur le sucre. *Soc. chim.*, XXIII, 507.
- HELL et KEHRER. — Action du brome sur l'acide lévulinique. *Soc. chim.*, XLIV, 389.
- KÉKULÉ et STRECKER. — Acide trichlorophénomalique et constitution de la benzine. *Soc. chim.*, XLIV, 43.
- KENT et TOLLENS. — Transformation de la galactose en acide lévulinique. *Soc. chim.*, XLIV, 529.
- Recherches sur le sucre de lait et la galactose. *Soc. chim.*, XLV, 281.
- KILTER. — Pouvoir dispersif et indice de réfraction des acides lévulinique et acétopropionique. *Soc. chim.*, XXXIII, 17.
- KRECKELER et TOLLENS. — Sur l'acide  $\gamma$ -méthylhydroxylactarique dérivé de l'acide lévulique et sur l'acide lactonique correspondant. *Soc. chim.*, XLVI, 520.
- LIMPRICHT. — Sur les acides mucique et pyromucique. *Soc. chim.*, XIX, 458.
- LOBBY. — Sur l'acide propénylglycollique. *Soc. chim.*, XLII, 159.
- MELIKOW et PETRENKO. — Sur quelques dérivés des acides angélique et tiglique. *Soc. chim.* [3], IV, 551.
- MORITZ. — Synthèses d'acides de la série pyruvique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 511.
- NÜLDECK. — Sels de l'acide acétopropionique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXXIX, 228.
- RADEWALD et TOLLENS. — Acide lévulinique obtenu au moyen du sucre de lait. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CGVI, 231.
- RISCHBIETH. — Préparation de l'acide lévulinique au moyen de l'amidon. *Soc. chim.*, XLIX, 141.
- SESSL. — Action du chlore et du perchlorure de phosphore sur les acides méconiques. *Soc. chim.* [3], III, 93.
- TOLLENS. — Oxydation de l'acide lévulinique. *Soc. chim.*, XXXIII, 267.
- TOLLENS et WEHNER. — Sur la formation de l'acide lévulinique : réaction des véritables hydrates de carbone. *Soc. chim.* [3], I, 747.
- WOLFF. — Dérivés de l'acide lévulinique : anhydrides lévuliniques. *Soc. chim.*, XLVI, 352.
- Acide bromolévulique. *Soc. chim.*, XLVI, 352 ; XLVIII, 277.
-

## IV

ACIDES  $C^{12}H^{10}O^6$ .

## I

## ACIDE DIMÉTHYLACÉTACÉTIQUE.



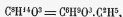
SYN. — *Acide diméthylodiacétique.*

On le prépare à l'état libre au moyen de l'éther éthylique correspondant par le procédé de Ceresole (voy. *Acide acétylacétique*).

Il est en cristaux incolores, hygroscopiques. Il est peu stable, car il se décompose par une faible élévation de température en acide carbonique et en méthylisopropylacétone (Ceresole).

Le *sel de baryum* est cristallin, très soluble dans l'eau. Il précipite à chaud le nitrate d'argent, donne avec le chlorure ferrique, suivant la concentration, une coloration ou un précipité brun, soluble dans l'alcool. A la distillation sèche, il se décompose avec formation de méthylisopropylacétone.

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{12}H^{10}O^6)$ , en atomes :



préparé par la méthode de Frankland et Duppa, bout à 184 degrés; sa densité à 16 degrés est de 0,9913; les alcalis le dédoublent en alcool, acide carbonique et méthylisopropylacétone; traité par le procédé de saponification de Ceresole, il fournit l'acide libre.

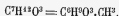
## II

## ACIDE ÉTHYLACÉTACÉTIQUE.



L'acide libre, sans doute très instable, n'a pas encore été préparé.

L'*éther méthylque*,  $C^2H^2[C^8H^4(C^4H^6)O^6]$ , en atomes :



a été obtenu par Brandès, dès l'année 1866, en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur l'éther méthylacétacétique sodé.

Il bout à 189°,7 (corr.); sa densité est de 0,995 à 14 degrés. Il est attaqué par l'ammoniaque concentrée, après un contact prolongé, d'où résultent des dérivés azolés encore mal connus (B.).

L'éther éthylique,  $C^{16}H^{14}O^6 = C^4H^4[C^2H^4(C^4H^6)O^6]$ , a été trouvé par Geuther en 1863; il a été étudié par Frankland et Duppa, Wislicenus, Miller, Wedel.

Il bout à 198 degrés (corr.); sa densité à 12 degrés est de 0,998 (G.), de 0,9834 à 16 degrés (F. et D.). Il s'unit aux métaux; par exemple avec le sodium, il donne le dérivé  $C^{16}H^{13}NaO^6$  (James); ses dérivés ammoniacaux ont été étudiés par Geuther; ses dérivés bromés par Wedel, etc.

### III

#### ACIDE PROPIONYLPROPIONIQUE.

Équiv...  $C^{12}H^{10}O^6$ .

Atom...  $C^6H^{10}O^3 = CH^3.CH^2.CO.CH^2.CH^2.CO^2H$ .

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{12}H^{10}O^6)$ , en atomes :



a été préparé par Hellon et Oppenheim en chauffant au bain d'huile, à l'ébullition, le propionate d'éthyle avec du sodium; on soumet à la distillation le produit de la réaction, étendu d'un peu d'acide acétique et de trois fois son volume d'eau. Il passe d'abord de l'alcool, de l'éther acétique, et on recueille ce qui passe de 180 à 205 degrés.

L'éther propionylpropionique possède une odeur agréable; il bout à 199 degrés, à 19 degrés seulement au-dessus du point d'ébullition de l'éther acétylacétique; sa densité est de 0,9848 à zéro, et de 0,9828 à 15 degrés. Il n'est pas coloré par le chlorure ferrique et ne donne pas de dérivé mercurique avec l'oxyde mercurique (H. et O.).

### IV

#### ACIDE $\beta$ -ACÉTOBUTYRIQUE.

Équiv...  $C^{12}H^{10}O^6 = C^{12}H^{10}(O^2)(O^4)$ .

Atom...  $C^6H^{10}O^3 = CH^3.CO.CH(CH^3).CH^2.CO^2H$ .

Il prend naissance à côté de son éther éthylique, lorsqu'on fait bouillir l'éther  $\alpha$ -méthylacétosuccinique avec de l'acide chlorhydrique; on maintient l'ébullition, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique; puis on distille, de manière à recueillir ce qui passe entre 240 et 245 degrés; on traite le produit par l'eau,

qui sépare l'éther et dissout l'acide; celui-ci est ensuite enlevé par l'éther à la solution aqueuse (Bischoff).

L'acide  $\beta$ -acétobutyrique est un liquide qui bout à 142 degrés; il se prend vers — 12 degrés en une masse cristalline, qui redevient liquide vers zéro. Il est très hygroscopique, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il est fort peu stable, car il se décompose peu à peu à la température ordinaire, même dans des vases fermés. Chauffé avec de l'acide azotique étendu, il se scinde en acides carbonique, pyrotartrique et oxalique.

Les sels alcalins et alcalino-terreux sont sirupeux, solubles dans l'eau.

Le sel de zinc,  $C^{12}H^9ZnO^6$  (à 100 degrés), cristallise en mamelons blancs, qui brunissent vers 100 degrés.

Le sel d'argent,  $C^{12}H^9AgO^6$ , est un précipité blanc, fort altérable.

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{12}H^{10}O^6)$ , est un liquide huileux, bouillant à 204-206 degrés.

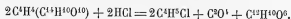
## V

### ACIDE $\gamma$ -ACÉTOBUTYRIQUE.

Équiv...  $C^{12}H^{10}O^6 = C^{12}H^{10}(O^2)(O^4)$ .

Atom...  $C^6H^{10}O^3 = CH^3.CO.CH^3.CH^3.CO^2H$ .

Pour obtenir cet acide, Wolff prépare d'abord l'éther acétoglutarique,  $2C^4H^4(C^{12}H^{10}O^{10})$ , au moyen du sodium-acéto-acétate d'éthyle et de l'éther  $\beta$ -iodopropionique; on fait ensuite bouillir cet éther avec de l'acide chlorhydrique étendu, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique :



L'acide  $\gamma$ -acétobutyrique est un liquide limpide, épais, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il passe à 274-275 degrés, en se décomposant légèrement. Il se prend par le froid en cristaux blancs, fusibles à 13 degrés. Il attire l'humidité de l'air en donnant un hydrate,  $C^{12}H^{10}O^6 + H^2O^2$ , qui cristallise dans l'eau en prismes clinorhombiques; il se liquéfie sous la cloche sulfurique en perdant sa molécule d'eau; il est d'ailleurs soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le sel de potassium se sépare sous forme d'un liquide oléagineux, qui se transforme peu à peu en lamelles cristallines.

Le  $\gamma$ -acétobutyrate de calcium,  $C^{12}H^9CaO^6 + H^2O^2$ , se dépose en cristaux fibreux, solubles dans l'eau.

Le sel de zinc,  $C^{12}H^9ZnO^6$ , cristallise en lamelles anhydres, grasses au toucher, très solubles dans l'eau.

Le sel d'argent,  $C^{12}H^9AgO^6$ , cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles pointues, groupées en faisceaux.

Réduit par l'amalgame de sodium, l'acide  $\gamma$ -acétobutyrique se transforme en  $\delta$ -caprolactone normal,  $C^{12}H^{10}O^4$ , accompagné d'un peu d'acide oxycaproïque (W.).

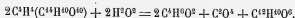
## VI

ACIDE  $\beta$ -ACÉTO-ISOBUTYRIQUE.

Équiv...  $C^{12}H^{10}O^6 = C^{12}H^{10}(O^2)(O^4)$ .

Atom...  $C^6H^{10}O^3 = CH^3.CO.CH^2.CH(CH^3).CO^2H$ .

Il a été préparé par Bischoff en saponifiant par l'acide chlorhydrique l'éther  $\beta$ -méthylacétosuccinique :



On opère comme pour l'acide  $\beta$ -acétobutyrique.

C'est un liquide mobile, à saveur douce, doué d'une odeur spéciale, bouillant à 247-248 degrés, non solidifiable dans un mélange réfrigérant. Il est très avide d'eau, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il absorbe lentement l'oxygène de l'air et prend une coloration brune. L'acide azotique étendu donne les acides oxalique et pyrotartrique.

Les sels de potassium, de sodium, de calcium, de baryum sont sirupeux, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le sel de zinc, précipité de sa solution alcoolique par l'éther, est alors sous forme d'une poudre blanche, amorphe, déliquescente, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Il se décompose au voisinage de 100 degrés.

Le sel d'argent est si peu stable qu'il se décompose déjà lorsqu'on évapore sa solution aqueuse (B.).

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{12}H^{10}O^6)$ , est un liquide bouillant à 206-208 degrés; il est insoluble dans l'eau, facilement saponifiable par les alcalis.

## VII

## ACIDE TÉRÉLACTONIQUE.

Équiv...  $C^{12}H^8O^6$ .

Atom...  $C^6H^8O^3$ .

Cet acide, ou plutôt ses sels, ont été obtenus par Geisler en faisant bouillir avec de l'eau de baryte son anhydride ou térélactone,  $C^{12}H^8O^4$ . D'après Frost, ce dernier corps se forme lorsqu'on chauffe à 250-270 degrés l'acide térébénique,  $C^{14}H^8O^8$  :





Le *térélaconate de baryum* est sous forme d'une masse vitreuse. Sa solution aqueuse dépose à chaud du carbonate de baryum.

### *Anhydride térélaconique.*

Équiv...  $C^{12}H^8O^4$ .

Atom...  $C^6H^8O^3$ .

SYN. — *Térélacone.*

Lorsqu'on traite par une molécule de brome une solution sulfocarbonique d'acide pyrotérébique, il reste à l'évaporation une masse cristalline qui, par une nouvelle cristallisation dans le sulfure de carbone, se présente sous forme de cristaux volumineux, incolores, fusibles à 99-100 degrés. C'est un produit d'addition, l'acide dibromisocaproïque de Mielck, que l'eau décompose à chaud; en présence d'un excès de carbonate sodique, surtout à chaud, la décomposition est complète et on enlève par l'éther un lactone, l'anhydride térélaconique :



Le térélacone est un liquide qui se solidifie par le froid et qui fond à 10-12 degrés; il bout à 210 degrés. Il se dissout dans quatre fois son volume d'eau, et le soluté est précipité par le carbonate de potassium. Il s'unit au brome pour former un produit d'addition liquide. Bouilli avec de l'eau de baryte, il donne du térélaconate de baryum.

## VIII

### ACIDE OXYHYDROSORBIQUE.

Équiv...  $C^{12}H^{10}O^6$ .

Atom...  $C^6H^{10}O^3$ .

Lorsqu'on traite l'acide hydrosorbique par le brome, on obtient un produit d'addition, l'acide dibromocaproïque,  $C^{12}H^{10}Br^2O^4$ , que l'eau décompose à l'ébullition en acide sorbique,  $C^{12}H^8O^4$ , qu'on enlève par la distillation avec l'eau, et en un nouveau composé liquide, qui reste comme résidu et qu'on enlève par l'éther.

Le sel de calcium,  $C^{12}H^8CaO^6 + 3Aq$ , cristallise en lamelles (Fittig).

### BIBLIOGRAPHIE

#### DES ACIDES $C^{12}H^{10}O^6$ .

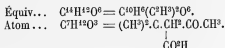
- BISCHOFF. — Sur deux homologues de l'acide acétopropionique. *Soc. chim.*, XXXVI, 657.  
BRANDÈS. — Éther éthylacétacétique. *Zeits. für Chem.*, 457 (1866).

- CERESOLE. — Acide diméthylacétylacétique. *Soc. chim.*, XXXIX, 36.
- FITTIG. — Sur quelques nouveaux lactides. *Soc. chim.*, XXXIV, 581; *Ann. der Chem. und Pharm.*, CC, 57.
- FRANKLAND et DUPPA. — Recherches synthétiques sur les éthers. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXVIII, 328.
- FROST. — Constitution des acides térébique et téraconique. *Soc. chim.*, XLV, 267.
- GEISLER. — Acide pyrotérébique : térélactone. *Soc. chim.*, XXXVII, 140, 141.
- GEUTHER. — Éther éthylacétique. *Jahresb.*, 324 (1863).
- HELLON et OPPENHEIM. — Éther propionylpropionique. *Soc. chim.*, XXVIII, 372.
- MILLER. — Éther éthylacétacétique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CC, 281.
- WEDEL. — Dérivés de l'éther acétoacétique. *Soc. chim.*, XLI, 181; *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCX, 100.
- WOLFF. — Sur le lactone de l'acide oxycaproïque normal et sur l'acide  $\gamma$ -acétobutyrique. *Soc. chim.*, XL, 131.
-

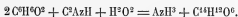
## V

ACIDES  $C^{14}H^{12}O^6$ .

## I

ACIDE  $\alpha$ -DIMÉTHYLLÉVULIQUE.

En faisant réagir le cyanure de potassium sur l'acétone, saturé de gaz chlorhydrique, Pinner a obtenu un acide azoté peu soluble,  $C^{16}H^{13}AzO^6 + H^2O^2$ , un cyanure,  $C^{22}H^{18}Az^2O^4$ , donnant naissance à l'acide phoronique,  $C^{22}H^{18}O^{10}$ , et un acide assez soluble dans l'eau, l'acide mésitonique,  $C^{14}H^{12}O^6$ . Ce dernier, considéré par Pinner comme un oxyacide- $\alpha$ , n'est autre chose, d'après Anschütz et Gillet, que l'acide  $\alpha$ -diméthyllévulique :



Pour le préparer, on fait bouillir avec la moitié de son poids de cyanure de potassium l'huile brune, lavée à la soude, qui résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acétone; après dix heures d'ébullition au cohobateur, avec de l'alcool à 80 degrés, on filtre la solution refroidie, on évapore à sec et on reprend par l'eau. La solution aqueuse, séparée d'une résine insoluble, est acidulée par l'acide chlorhydrique : après deux jours de repos, l'acide  $C^{14}H^{12}AzO^6$  se dépose à l'état cristallin, tandis que l'eau mère renferme l'acide mésitonique, isolable par l'éther. Celui-ci le laisse déposer, à l'évaporation, sous forme d'un sirop qui, après redissolution dans l'eau, agitation avec l'éther, etc., l'abandonne après vingt-quatre heures sous forme d'une masse lamelleuse. Une nouvelle cristallisation dans l'éther fournit de grandes lames transparentes, solubles dans l'eau, l'alcool et la benzène.

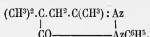
Suivant Pinner, l'acide mésitonique se forme encore lorsqu'on chauffe à 150 degrés l'acide mésitylique,  $C^{16}H^{13}AzO^6$ , avec de l'acide sulfurique :



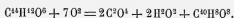
L'acide  $\alpha$ -diméthyllévulique cristallise dans l'eau en petits prismes fusibles à 90 degrés (P.), à 74 degrés (A. et G.); il bout sans décomposition à 230-240 degrés, sous la pression normale (P.), à 133 degrés sous la pression de 15 millimètres (A. et G.). Ses sels sont très solubles dans l'eau.

En ajoutant de l'acétate de phénylhydrazine à sa solution aqueuse, il se sépare

un corps oléagineux qui ne tarde pas à cristalliser; dissous dans l'alcool aqueux, il se dépose en petits prismes incolores, fusibles à 121°,5. Ce composé,  $C^{36}H^{48}Az^2O^4$ , qui constitue l'acide *phénylhydrazone- $\alpha$ -diméthyllévulique*, est-il traité par l'acide chlorhydrique, se transforme, comme celui de l'acide lévulique, en un dérivé très stable, fusible à 84 degrés, ayant pour formule  $C^{26}H^{46}Az^2O^2$ , en atomes :



Traité par l'acide azotique, l'acide mésitonique donne de l'acide diméthylmalonique, fusible à 185 degrés,  $C^6H^3(C^2H^3)^2O^8$ , ou acide  $\beta$ -isopyrotartrique de Markownikow :



#### *Anhydride mésitonique.*

Équiv...  $C^{44}H^{40}O^4$ .

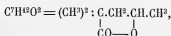
Atom...  $C^7H^{10}O^2 = (CH^3)^2 : C.CH : C.CH^3$ .



Soumis à la distillation, l'acide mésitonique fournit un anhydride qui est, d'après ce qui précède, l' $\alpha$ -diméthyl- $\alpha$ -angécolactone.

Ce corps, qui distille à 167 degrés, est sous forme d'une huile neutre qui se concrète par le froid en grands prismes transparents, fusibles à 24 degrés. Il est peu soluble dans l'eau, possède une odeur particulière, et reproduit son générateur sous l'influence des alcalis. Il donne avec le brome, d'abord un produit d'addition, puis un produit de substitution.

On sait que l'acide lévulique donne le valérolactone par l'amalgame de sodium; de même, l'acide mésitonique fournit l' $\alpha$ -diméthylvalérolactone,  $C^{44}H^{42}O^4$ , en atomes :



corps qui cristallise dans l'éther en beaux prismes, fusibles à 520 degrés, bouillant dans le vide à 86 degrés (A. et G.).

## II

### ACIDE MÉTHYLÉTHYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{14}H^{12}O^6 = C^2H^4(C^2H^3)(C^4H^5)O^6$ .

Atom...  $C^7H^{12}O^3 = CH^3.CO.C(CH^3.CH^3).CO^2H$ .

L'éther éthylique correspondant, éther méthyléthylacétylacétique :



en atomes :



a été obtenu par Saur en attaquant par l'iodure de méthyle le sodium-éthyl-di-acétate d'éthyle. A cet effet, on attaque par le sodium une solution benzinique d'éthylacétoacétate d'éthyle et le produit de la réaction est traité par l'éther méthyliodhydrique; la réaction s'effectue avec séparation d'iodure de sodium. Par une affusion d'eau, il se sépare une couche légère, qu'on prive de benzine par distillation, qu'on lave à l'eau et qu'on rectifie (Saur). Le même corps a été obtenu par James en attaquant par l'iodure d'éthyle l'éther sodium-méthyl-acétique.

C'est un liquide bouillant à 198 degrés (S.), à 200-201 degrés (corr.) (Wislicenus); sa densité est de 0,974 à 22 degrés (celle de l'eau étant 1 à 17°,5). Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Il donne avec le perchlorure de fer une coloration violette. Saponifié par la potasse étendue, il fournit le méthyl-β-butyrlacétone,  $C^{12}H^{12}O^2$ , en atomes :



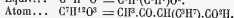
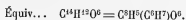
corps qui dérive évidemment de l'acide méthyléthylacétique par perte d'une molécule d'acide carbonique :



Cet acétone mixte est une huile mobile, à odeur de menthe, ayant pour densité 1,0181 à 14°,5, bouillant à 118 degrés (W.).

### III

#### ACIDE PROPYLACÉTYLACÉTIQUE.

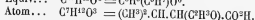


L'éther éthylique correspondant a été préparé synthétiquement par Burton. On ajoute 27 grammes de sodium dans 270 grammes d'alcool absolu, 152<sup>gr</sup>,7 d'éther acétique et 206 grammes d'éther propyliodhydrique.

C'est un liquide bouillant à 208-209 degrés, ayant pour densité 0,981 à zéro. Les alcalis le dédoublent en alcool, acide carbonique et propylacétone,  $C^{12}H^{12}O^2$ .

### IV

#### ACIDE ISOPROPYLACÉTYLACÉTIQUE.



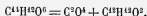
SYN. — *Acide α-acétylisovalérianique.*

L'éther correspondant a été préparé en 1867, par Frankland et Duppa, en faisant digérer au bain-marie, pendant vingt-quatre heures, l'iodure d'isopropyle

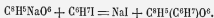
avec le dérivé sodique de l'éther acétique; on acidule avec de l'acide sulfurique et on distille. Le produit distillé contient un liquide bouillant vers 145 degrés, ayant l'odeur de l'éther valérianique et un autre liquide bouillant vers 200 degrés, ayant pour formule  $C^4H^4(C^{14}H^{13}O^6)$ , en atomes :



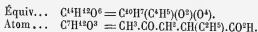
Cet éther, dont l'odeur rappelle celle de la paille humide, est oléagineux, insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther; sa densité est de 0,98 à zéro; il bout à 201 degrés. Soumis à la distillation avec l'hydrate de baryte, il donne du carbonate de baryum et de l'isopropylacétone, bouillant à 114 degrés :



Il colore le perchlorure de fer en rose violacé pâle; il absorbe à froid une molécule de brome, en dégageant de l'acide bromhydrique (Demarçay). Il prend évidemment naissance par suite de la réaction de l'iodure d'isopropyle sur l'éther acétylacétique sodé :

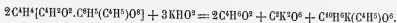


## V

ACIDE  $\alpha$ -ÉTHYL- $\beta$ -ACÉTOPROPIONIQUE.

SYN. — Acide  $\alpha$ -éthyl-lévulinique.

On fait bouillir l'éther  $\beta$ -éthylacétosuccinique avec une lessive de potasse à 5 pour 100 (Thorne). Young opère la saponification au moyen de l'acide chlorhydrique étendu de 2 parties d'eau :



Il est encore liquide à  $-15$  degrés et bout à 250-252 degrés; il est soluble dans l'alcool et l'éther. Il est très altérable, car il brunit à l'air; il donne d'ailleurs par oxydation l'acide éthylsuccinique,  $C^8H^5(C^4H^5)O^6$ . Soumis à une distillation lente, il se transforme en anhydride.

Les sels sont gommeux et solubles dans l'eau.

D'après Young, le kétolactonate de baryum perd aisément de l'acide carbonique et fournit un acide  $C^{14}H^{12}O^6$ , probablement identique avec l'acide éthylacétopropionique; car le sel de baryum est amorphe, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

*Anhydride éthylacétopropionique.*Équiv...  $C^{14}H^{10}O^4$ .Atom...  $C^7H^{10}O^2$ .

Il prend naissance, d'après Thorne, lorsqu'on chauffe pendant un temps suffisant l'acide  $\alpha$ -éthyl- $\beta$ -acétopropionique à une température de 230 degrés.

C'est un liquide d'odeur agréable, bouillant à 219 degrés, ayant pour densité 1,0224 à 20 degrés. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Bouilli avec une lessive de soude, il reproduit son générateur.

## VI

ACIDE  $\alpha$ -ALLYL- $\beta$ -OXYBUTYRIQUE.Équiv...  $C^{14}H^{12}O^6 = C^8H^7(C^6H^5)O^6$ .Atom...  $C^7H^{12}O^3 = CH^3.CH(OH).CH(C^3H^5).CO^2H$ .

L'éther allyl-acétoacétique, en solution dans l'alcool faible, traité par l'amalgame de sodium, fixe une molécule d'hydrogène et se convertit en sel sodique de l'acide  $\alpha$ -allyl- $\beta$ -oxybutyrique.

L'acide libre est sirupeux, très soluble dans l'eau.

Le sel de baryum,  $C^{14}H^{12}BaO^6$ , est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il en est de même des sels alcalins.

Le sel de zinc,  $C^{14}H^{12}ZnO^6 + H^2O^2$ , est en petits grains solubles dans l'eau, mais non dans l'alcool (Zeidler).

## BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES  $C^{14}H^{12}O^6$ .

- ANSCHÜTZ et GILLET. — Sur la constitution de l'acide mésitonique. *Soc. chim.* [3], I, 738.  
 BURTON. — Sur l'éther isopropylacétylacétique. *Journ. of the American chem. Society*, III, 385.  
 DENARÇAY. — Recherches sur les dérivés de l'acide acétylisovalérianique. *Soc. chim.*, XXVII, 224.  
 FRANKLAND et DUPPA. — Recherches synthétiques sur les éthers de la série lactique. *Soc. chim.*, VIII, 211.  
 JAMES. — Recherches sur l'acéto-acétate d'éthyle : éther méthyléthylacétylacétique. *Soc. chim.*, XLV, 98.  
 PINNER. — Sur la condensation de l'acétone : acide mésitonique. *Soc. chim.*, XXXVI, 663; XXXVIII, 283.  
 SAUR. — Éther méthylidiacétique. *Soc. chim.*, XXV, 301.  
 THORNE. — Sur l'éther et l'acide éthylacétopropionique. *Journ. of the chem. Soc. of London*, XXXIX, 340.  
 WISLIGENUS. — Sur le méthyl- $\beta$ -butylacétone et sur quelques-uns de ses dérivés. *Soc. chim.*, XLII, 29.  
 YOUNG. — Sur l' $\alpha$ -éthylvalérolactone. *Soc. chim.*, XI, 124.  
 ZEIDLER. — Préparation de l'éther allyl-acétoacétique. *Soc. chim.*, XXV, 299.

## VI

ACIDES  $C^{16}H^{14}O^6$ .

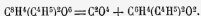
## I

## ACIDE DIÉTHYLACÉTYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{16}H^{14}O^6 = C^8H^4(C^4H^5)^2O^6$ .Atom...  $C^8H^{14}O^3 = CH^3.CO.C(C^2H^5)^2.CO^2H$ .

Il a été préparé par Ceresole en saponifiant à froid l'éther éthylique correspondant au moyen d'une quantité calculée de potasse à 10 pour 100 (deux molécules); lorsqu'on juge que la réaction est à peu près complète, ce qui exige quelques jours de repos, on épuise par l'éther ordinaire pour enlever le diéthylacétylacétate non décomposé, on acidule et on épuise de nouveau par l'éther; à l'évaporation ménagée, ce dernier abandonne l'acide libre, qu'on purifie en passant par le sel de baryum; on décompose ce sel par l'acide chlorhydrique et on agite avec de l'éther.

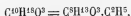
L'acide diéthylacétylacétique est un liquide incolore, épais, doué d'une saveur fortement acide; il est peu soluble dans l'eau. Il est si peu stable qu'il commence à s'altérer lentement dès la température ordinaire; vers 60 degrés, il se dédouble complètement en gaz carbonique et *acétone diéthylé* :



Le *sel de sodium*, préparé par double décomposition, cristallise facilement; il se transforme peu à peu à l'air en carbonate sodique.

Le *sel de baryum*,  $C^{16}H^{12}BaO^6 + H^2O^2$ , se dépose sous forme de beaux prismes transparents, très solubles dans l'eau, fort peu dans l'alcool. A la distillation sèche, il se transforme en carbonate et en diéthylacétone. La solution aqueuse donne, avec le chlorure ferrique, un précipité brun, soluble dans l'alcool; le nitrate d'argent y fait naître un précipité assez stable à froid, mais qui se réduit à l'ébullition avec formation d'un dépôt d'argent métallique. La solution alcoolique est plus stable.

L'*ether éthylique*,  $C^4H^4(C^{16}H^{14}O^8)$ , en atomes :



a été préparé par Frankland et Duppa en attaquant l'éther sodium-éthylacétylacétique par l'iode d'éthyle.



Liquide bouillant à 218 degrés (Wislicenus), ayant pour densité 0,9738 à 20 degrés (F. et D.), que l'eau de baryte scinde à chaud en acide carbonique, alcool et diéthylacétone.

## II

## ACIDE ISOBUTYLACÉTYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{16}H^{14}O^6 = C^8H^5(C^8H^9)O^6$ .

Atom...  $C^8H^{14}O^3 = (CH^3)^3.CH.CH^2.CH(C^2H^3O).CO^2H$ .

L'éther éthylique correspondant,  $C^4H^4[C^8H^5(C^8H^9)O^6]$ , en atomes :



a été signalé dès l'année 1874 par Mixter dans la réaction de l'iodure d'isobutyle sur l'éther sodacétique, d'après le procédé de Frankland et Duppa.

Pour le préparer, Rohn chauffe au bain-marie, pendant huit heures, avec de l'iodure d'isobutyle, le sodium-acétoacétate d'éthyle obtenu par l'action du sodium sur un mélange d'éther acéto-acétique et de benzine. Une affusion d'eau sépare une couche huileuse, qu'on dessèche sur la potasse et qu'on soumet à la distillation fractionnée, de manière à recueillir ce qui passe de 215 à 220 degrés.

L'isobutylacétoacétate d'éthyle est un liquide huileux, peu odorant, bouillant à 217-218 degrés; sa densité est de 0,951 à 17°,5, rapportée à l'eau à la même température. L'eau de baryte, à l'ébullition, le dédouble en gaz carbonique, alcool, méthylisoamylacétone, acides acétique et isobutylacétique (R.). D'après Demarçay, il donne des dérivés bromés qui fournissent à leur tour un isobutylacétone, les acides heptique, oxyheptique, glycollique, caproïque, isobutylméthylglycérique.

## III

## ACIDE MÉTHYLPROPYLACÉTYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{16}H^{14}O^6 = C^8H^4(C^2H^3)(C^6H^7)O^6$ .

Atom...  $C^8H^{14}O^3 = CH^3.CO.C(CH^3.C^3H^7).CO^2H$ .

L'éther éthylique correspondant,  $C^4H^4[C^8H^4(C^2H^3.C^6H^7)O^6]$ , en atomes :



a été préparé par Liebermann et Kleemann en chauffant pendant six heures l'éther méthylacétylacétique avec de l'iodure de propyle normal et de l'éthylate de sodium; en chassant l'alcool et en ajoutant de l'eau, il se dépose un liquide huileux qu'on soumet à la distillation, après dessiccation. Jones a obtenu

le même produit en attaquant l'éther propylacétacétique par l'alcoolate de sodium et l'éther méthylodhydrique.

Cet éther est un liquide incolore, bouillant à 214 degrés (L. et K.), à 215-217 degrés (J.), ayant pour densité 0,9585 à 15 degrés (L. et K.), 0,9575 à 17 degrés (J.). Saponifié à chaud par la potasse caustique, il fournit surtout de l'acide méthylpropylacétique,  $C^4H^4O^4$  :



## IV

## ACIDE OXYSUBÉRANIQUE.

Équiv...  $C^{16}H^{14}O^6 + Aq.$

Atom...  $C^8H^{14}O^3 + 1/2 H^2O = C^7H^{12}(OH).CO^2H + 1/2 H^2O.$

SYN. — *Acide subérylglycollique.*

Le subérone,  $C^{14}H^{12}O^2$ , homologue inférieur du camphre du Japon, s'unit facilement à l'acide cyanhydrique pour engendrer un liquide incolore :



que l'acide chlorhydrique concentré transforme en une masse presque solide, avec dégagement de chaleur; le produit étant distillé avec l'eau, pour enlever le camphre en excès, cède à l'éther deux produits : le premier, insoluble dans l'eau, cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 179 degrés; le second, soluble dans l'eau bouillante, se dépose par le refroidissement en lamelles fusibles à 130 degrés. Le résidu aqueux, après avoir été acidulé, abandonne à l'éther l'acide oxysubérannique (Spiegel).

L'acide oxysubérannique cristallise dans l'eau bouillante en lamelles brillantes, longues d'un pouce; il fond vers 50 degrés. Il retient un équivalent d'eau qu'il perd à 60 degrés ou sous la cloche sulfurique; il ne fond plus alors qu'à 90 degrés, puis se volatilise lentement à une température plus élevée. Il possède alors une saveur astringente. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine bouillante, dernier véhicule qui l'abandonne par le refroidissement en aiguilles brillantes.

Chauffé à 130 degrés, avec de l'acide chlorhydrique concentré, il donne l'*acide chlorosubérique*,  $C^{16}H^{12}ClO^4$ , liquide épais, incolore, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et la benzine, donnant un sel d'ammonium qui cristallise en lamelles nacrées, et que les alcalis transforment en *acide subérène-carbonique*,  $C^{16}H^{12}O^4$  (voy. p. 614). Traité à chaud par l'acide sulfurique concentré, il y a un dégagement d'acide sulfureux et la solution renferme deux acides : l'un, très soluble dans l'eau, et qui cristallise en prismes volumineux; l'autre, à peine soluble et que l'alcool laisse déposer sous forme d'aiguilles (S.).

## BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES  $C^{16}H^{14}O^6$ .

- BURTON. — Éther diéthyléthylacétylacétique. *Amer. chem. Journ.*, IV, 28.
- CERESOLE. — Préparation de l'acide diéthyléthylacétylacétique. *Soc. chim.*, XXX, 512.
- DEMARÇAY. — Sur quelques dérivés de l'éther isobutylacétylacétique. *Soc. chim.*, XLI, 57.
- FRANKLAND et DUPPA. — Recherches synthétiques sur les éthers. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXVIII, 211.
- JAMES. — Recherches sur l'acéto-acétate d'éthyle : éther diéthylacétylacétique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXXXVI, 205.
- JONES. — Éther méthylpropylacétylacétique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXXXVI, 287.
- KLEEMANN et LIEBERMANN. — Sur l'éther méthylpropylacétylacétique et l'acide méthylpropylacétique. *Soc. chim.*, XLIII, 628.
- MATTHEY. — Sur les dérivés de l'éther diéthylacétylacétique. *Journ. für prakt. Chem.* [2], VI, 160.
- MIXTER. — Sur les dérivés de l'éther sodacétique : éther isobutylacétacétique. *Soc. chim.*, XXII, 279.
- ROHN. — Isobutylacétoacétate d'éthyle : méthylisoamylcarbinol et acide isobutylacétique. *Soc. chim.*, XXX, 509.
- SPIEGEL. — Sur le subérone et l'acide oxysubéranique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 199.
- WISLICENUS. — Éther méthyléthylacétylacétique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXIX, 308.
-

## VII

ACIDES  $C^{18}H^{16}O^6$ .

## I

## ACIDE OXYÉTHÉNYLISOCÉNANTHIQUE.

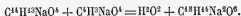
Équiv...  $C^{18}H^{16}O^6$ .  
 Atom...  $C^9H^{16}O^3$ .

Continuant les recherches entreprises par Geuther, Frélich et Looss, Pœtsch a fait passer lentement un courant d'oxyde de carbone à travers un tube de verre chauffé vers 180 degrés, contenant un mélange intime d'acétate et d'isoamylate de sodium. Lorsque le gaz n'est plus absorbé, on dissout dans l'eau le contenu du tube et on le soumet à la distillation. Les acétone distillent avec l'eau, qui retient les sels et un produit résineux de condensation, facile à séparer. La solution saline filtrée, additionnée d'acide sulfurique, fournit des acides volatils, notamment des acides gras inférieurs et un acide isoamylacétique ou diméthylpropylacétique, ainsi qu'un résidu acide et visqueux. Cette partie acide, qui ne passe pas avec la vapeur d'eau, a été transformée en éther méthylique, puis soumise à la distillation fractionnée. On obtient finalement un éther qu'on saponifie par la chaux et dont le sel de calcium, peu soluble, est transformé en sel sodique. Ce dernier a pour composition :

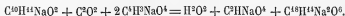


L'acide libre,  $C^{18}H^{16}O^6$ , est sous forme d'un liquide épais, à réaction acide (P.), peu soluble dans l'eau, doué de propriétés corrosives.

Pœtsch admet qu'il renferme le *groupe oxéthényle* ( $CH^3.CO^H$ ), au lieu du *groupe acétyle* ( $CH^3.CO$ ), remplaçant un équivalent d'hydrogène dans l'acide isocénanthylique, à cause de son caractère diacide. Il résulterait de la réaction de l'acétate sur l'isocénanthylate de sodium :

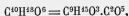


Quant à l'acide lui-même, il dériverait directement de l'oxyde de carbone, d'après la réaction suivante :



Le sel de calcium est fort peu soluble dans l'eau.

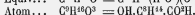
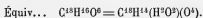
L'éther méthylique,  $C^2H^2(C^{18}H^{16}O^6)$ , en atomes :



est un liquide qui bout à 245-250 degrés (P.).

## II

### ACIDE CAMPHOLACTONIQUE.



En traitant l'anhydride camphorique par le brome et en soumettant le dérivé bromé à l'action de l'eau, Wreden a obtenu un anhydride oxycamphorique,  $C^{20}H^{14}O^8$ , qu'il a nommé *acide camphanique*, en raison de son caractère acide, admettant qu'il constitue un dérivé hydroxylé de l'anhydride camphorique; mais Fittig a fait remarquer qu'il représente plutôt l'acide lactonique de l'acide oxycamphorique. Quoi qu'il en soit, soumis à la distillation sèche, cet acide perd une molécule d'acide carbonique et fournit deux corps de même composition : l'un qui est acide, l'*acide lauronolique*,  $C^{18}H^{14}O^4$ ; l'autre, qui est neutre, le *campholactone*. Ces deux corps se produisent plus aisément lorsqu'on chauffe sous pression le camphanate de baryum avec de l'eau :



L'acide lauronolique se convertit d'ailleurs, à l'ébullition, en campholactone.

Lorsqu'on concentre la solution barytique du campholactone et qu'on l'acidule, en refroidissant vers zéro, il se sépare un liquide huileux, incolore, qui se prend bientôt en petites aiguilles, représentant l'oxyacide correspondant (Woringen).

L'acide campholactonique, ainsi préparé, est fort peu stable et tend à se déshydrater, même à la température ordinaire; en distillant sa solution aqueuse, il passe du campholactone, accompagné d'un peu d'acide lauronolique.

Le *sel de baryum*,  $C^{18}H^{14}BaO^6$ , est un corps amorphe, soluble dans l'eau; sa solution aqueuse, à l'ébullition, laisse déposer du carbonate de baryum (W.).

#### *Campholactone.*



Cet anhydride se dépose dans l'éther sous forme d'un liquide huileux, qui se solidifie vers zéro. Il cristallise dans l'eau en aiguilles qui ne fondent plus

qu'à 50 degrés. Il possède une saveur camphrée, se volatilise dans la vapeur d'eau et distille à 230-235 degrés; bouilli avec de l'eau acidulée, il se transforme partiellement en acide lauronolique.

Pour l'obtenir à l'état de pureté, il faut le dissoudre dans l'eau de baryte, précipiter l'excès de réactif par un courant d'acide carbonique, enlever les corps étrangers par l'éther, neutraliser par l'acide chlorhydrique et distiller. Le produit distillé, rendu légèrement alcalin par le carbonate de soude, est épuisé par l'éther (W.).

## BIBLIOGRAPHIE

### DES ACIDES $C^{18}H^{16}O^6$ .

GEUTHER, FRÖELICH et LOOS. — Nouvelles synthèses d'acides organiques. *Soc. chim.*, XXXV, 568.

POETSCH. — Action de l'oxyde de carbone sur un mélange d'acétate et d'isoamylate de sodium.

*Soc. chim.*, XL, 377.

WORINGER. — Sur l'acide camphanique : campholactone. *Soc. chim.*, XLV, 388.

WREDEN. — Sur quelques dérivés de l'acide camphorique. *Soc. chim.*, XV, 277.

---

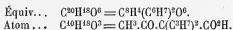
## VIII

ACIDES  $C^{20}H^{18}O^6$ .

Les oxyacides qui répondent à cette formule ne sont connus qu'à l'état d'éthers.

## I

## ACIDE DIPROPYLACÉTYLACÉTIQUE.



L'éther éthylique correspondant,  $C^4H^4(C^{20}H^{18}O^6)$ , en atomes :



a été préparé synthétiquement par Burton en ajoutant 200 grammes d'iodeure propylique à un soluté formé de 270 grammes d'alcool absolu, 27 grammes de sodium et 202<sup>gr</sup>,2 d'éther propylacétique.

C'est un liquide bouillant à 235-236 degrés, ayant pour densité 0,9585 à zéro, l'eau étant prise à 4 degrés. Une lessive de potasse le scinde en alcool, acides acétique et dipropylacétique. Traité par l'amalgame de sodium, puis par les alcalis, il fournit de l'alcool, de l'acide acétique, de l'acide dipropylacétique et du dipropylacétone,  $C^{18}H^{18}O^2$ .

## II

## ACIDE ISOVALÉRYL-ISOVALÉRIANIQUE.



L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{20}H^{18}O^6)$ , en atomes :



Attaqué par le sodium, l'éther valérianique donne un soluté qui ne dégage que fort peu d'hydrogène; après quelque temps, il se sépare un sel incolore, cristallisé; puis le liquide jaunit et l'action du métal s'affaiblit. Lorsque l'action est terminée, on reprend par l'éther et on chasse ce dernier : une affusion d'eau

sépare un liquide oléagineux, tandis que la solution aqueuse retient le sel de soude d'un acide cristallisable (Geuther et Greiner). Le corps cristallin, qui a pour formule  $C^{40}H^{34}O^6$ , est l'*acide divalérylène-divalérique*, ou acide *divalérylène-dibutylène-carbonique*. Le liquide oléagineux,  $C^{24}H^{22}O^6$ , est l'acide éthyldivalérique, ou éther isovaléryl-isovalérianique.

C'est un acide énergique, jaunâtre, peu fluide à la température ordinaire, doué d'une odeur désagréable, rappelant celle de la valériane. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Son *dérivé sodique*, qui n'est pas décomposé par l'acide carbonique, est sous forme d'une masse résineuse, jaune, soluble dans l'alcool. Sa solution aqueuse donne des précipités résineux avec les sels de baryte, de chaux, de plomb et de zinc. Le précipité cuivrique, qui est floconneux, devient peu à peu grenu et cristallin (G.).

#### BIBLIOGRAPHIE

##### DES ACIDES $C^{20}H^{18}O^6$ .

BURTON. — Éther dipropylacétylacétique. *American. chem. Journ.*, III, 386.

GEUTHER et GREINER. — Action du sodium sur l'éther valérique. *Soc. chim.*, VI, 218.

GREINER. — Action du sodium sur le valérate d'éthyle. *Soc. chim.*, VII, 504.

---



## IX

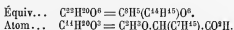
ACIDES A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS ( $C^{2n}H^{2n-2}O^6$ ).

## I

ACIDES  $C^{22}H^{20}O^6$ .

Comme leurs homologues inférieurs, ils ne sont encore connus qu'à l'état d'éthers. Quelques-uns d'entre eux seront sans doute préparés à l'état libre par le procédé de Ceresole.

## 1° ACIDE HEPTYLACÉTYLACÉTIQUE.



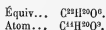
L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{22}H^{20}O^6)$ , en atomes :



a été préparé par Jourdan en ajoutant à une solution alcoolique d'éthylate de sodium (à 8 pour 100) une quantité calculée d'acéto-acétate d'éthyle et d'iodure d'heptyle. Après avoir chauffé vers 100 degrés, jusqu'à disparition de la réaction alcaline, on sépare l'iodure de sodium, on chasse l'alcool et on ajoute de l'eau : il se sépare un liquide oléagineux, qu'on purifie par distillation.

L'heptylacéto-acétate d'éthyle, ainsi préparé, est un liquide qui passe à 273 degrés, ayant pour densité 0,9324 à 17°, 7; il ne se solidifie pas dans le mélange réfrigérant. Bouilli au réfrigérant ascendant avec de la potasse alcoolique, il se scinde en acide carbonique, alcool et méthyloctylacétone,  $C^{20}H^{18}O^3$ ; traité à chaud par une lessive concentrée de potasse caustique, il fournit un peu d'acétone, de l'acide acétique et de l'acide nonylique ou heptylacétique,  $C^{18}H^{18}O^4$ , bouillant vers 253 degrés (J.).

## 2° ACIDE HEPTYLACÉTYLACÉTIQUE SECONDAIRE.



L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{22}H^{20}O^6)$ , ou *heptylacétylacétate d'éthyle*,  $C^{14}H^{18}O^3.C^2H^5$ , a été préparé par Venable au moyen de l'iodure d'heptyle secondaire, d'après le procédé de Conrad et Limpach.

C'est un liquide incolore, bouillant à 250-260 degrés. Traité par l'eau de baryte, il fournit un méthylactylacétone,  $C^{20}H^{30}O^3$ , qui bout à 196-198 degrés (V.).

## II

ACIDES  $C^{24}H^{32}O^6$ .

Équiv...  $C^{24}H^{32}O^6 = C^8H^5(C^{16}H^{17})O^6$ .

Atom...  $C^{12}H^{16}O^3 = C^3H^3O.CH(C^8H^{17}).CO^3H$ .

## 1° ACIDE OCTYLACÉTYLACÉTIQUE.

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{24}H^{32}O^6)$ , en atomes :



a été obtenu synthétiquement par Guthzeit en faisant réagir l'iodure d'octyle normal sur de l'éther acéto-acétique (une molécule) dissous dans l'alcool avec du sodium (une molécule). Une affusion d'eau sépare une huile limpide, qu'on purifie par distillation.

Il bout à 280-282 degrés; sa densité est de 0,9354 à 18°,5.

Saponifié à l'ébullition par la potasse alcoolique, il fournit de l'octylacétate de potassium, de l'acétate de potassium et de l'octylacétone ou méthylnonylacétone,  $C^{22}H^{28}O^2$ , bouillant à 224-226 degrés (G.).

## 2° ACIDE DIISOBUTYLACÉTYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{24}H^{32}O^6 = C^8H^4(C^8H^9)^2O^6$ .

Atom...  $C^{12}H^{16}O^3 = C^2H^3O.C[CH.CH^2(CH^3)^2.CO^3H]$ .

Lorsqu'on fait réagir sur l'éther sodacétique le sodium et l'iodure d'isobutyle, en proportions équimoléculaires, il se fait une vive réaction, accompagnée d'un gaz, sans doute le butylène; une addition d'eau sépare une huile plus légère que l'eau, qu'on dessèche et qu'on rectifie; on recueille ce qui passe au voisinage de 250 degrés (Mixer).

C'est l'éther éthylique de l'acide diisobutylacétylacétique.

Il bout à 250-253 degrés; sa densité à 10 degrés est de 0,945. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau (V.).

## III

ACIDES  $C^{26}H^{24}O^6$ .

## ACIDE CONVULVULINOLIQUE.

Équiv...  $C^{26}H^{24}O^6$ .Atom...  $C^{43}H^{24}O^3$ .SYN. — *Convolvulinol*.

Cet acide, dont la formule ne paraît pas connue avec certitude, dérive de la convolvuline ou plutôt de l'acide convolvulique. On attaque ce dernier par l'émulsiné ou par les acides étendus. A cet effet, on dissout 30 grammes d'acide dans 300 grammes d'eau, on porte à l'ébullition, puis on ajoute 20 grammes d'acide sulfurique étendu de 200 grammes d'eau. Après une ébullition suffisamment prolongée, l'acide convolvulinique se sépare en partie sous forme d'une huile; l'autre portion, par le refroidissement, se dépose en aiguilles incolores et microscopiques. On peut aussi chauffer la convolvuline ou l'acide convolvulinique avec une lessive alcaline, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène; la solution aqueuse est ensuite précipitée par l'acide sulfurique, le précipité étant purifié par dissolution dans l'alcool, additionné de noir lavé.

Meyer donne le nom de *convolvulinol* au produit de l'action des acides sur l'acide convolvulique et réserve celui d'acide convolvulinolique à l'acide retiré des sels ou par le second procédé; mais il est probable que ces deux corps constituent un seul et même composé à des états d'hydratation différents.

L'acide convolvulinolique est en aiguilles incolores, à saveur aigre et amère; il est gras au toucher, se ramollit entre les doigts pour fondre à 38-39 degrés en une huile jaune qui ne se solidifie plus qu'à 36 degrés. Il se dissout difficilement dans l'eau froide, un peu mieux dans l'eau acidulée; il est très soluble dans l'alcool, beaucoup moins dans l'éther; ces véhicules ne l'abandonnent pas à l'état cristallisé. Lorsqu'on le chauffe graduellement au-dessus de son point de fusion, il paraît se volatiliser en partie sans décomposition, répand des vapeurs âcres et irritantes qui excitent la toux, à la manière de celles de l'acide sébacique.

Les *convolvulinolates alcalins* sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ils se préparent en saturant la solution alcoolique de l'acide par les alcalis.

Les *sels alcalino-terreux*, qui sont peu solubles, se préparent de la même manière.

Les *sels métalliques*,<sup>7</sup> comme celui de plomb, s'obtiennent par double décomposition. Ils sont insolubles dans l'eau.

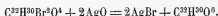
## IV

ACIDES  $C^{32}H^{30}O^6$ .

## 1° ACIDE OXYHYPOGÉIQUE.

Équiv...	$C^{32}H^{30}O^6$ .
Atom...	$C^{16}H^{30}O^3$ .

Lorsqu'on verse goutte à goutte du brome dans de l'acide hypogéique,  $C^{32}H^{30}O^4$ , refroidi à la glace, il se fait un produit d'addition,  $C^{32}H^{30}Br^2O^4$ , le bibromure d'acide hypogéique ou acide dibromopalmitique. En faisant réagir à chaud l'oxyde d'argent récemment préparé sur ce dérivé bromé, on obtient l'acide oxyhypogéique :



Malheureusement, il est toujours accompagné d'un peu d'acide dioxypalmitique, l'oxyde d'argent agissant aussi à la manière des alcalis; d'ailleurs, bouilli avec les alcalis, il se convertit en acide dioxypalmitique :



Aussi pur que possible, l'acide oxyhypogéique se présente sous forme d'une masse blanche, fusible à 34 degrés (Schröder).

## 2° ACIDE JALAPINOLIQUE.

Équiv...	$C^{32}H^{30}O^6$ .
Atom...	$C^{16}H^{30}O^3$ .

SYN. — *Acide scammonolique.*

Il provient de l'action des acides étendus sur le *jalapinol*, ou même sur la jalapine (scammonine), glucoside qui est l'homologue supérieur de la convolvuline et qu'on extrait soit de la résine de jalap, soit de la scammonée provenant du *Convolvulus scammonia* (Convolvulacées). Il a été étudié par Kayser, Mayer et Spirgatis.

Pour le préparer, Mayer ajoute peu à peu de la jalapine dans de la soude additionnée de 1/8 seulement de son poids d'eau, puis chauffe le mélange tant qu'il se dégage de l'hydrogène; on dissout le produit de la réaction dans l'eau et on neutralise en partie la soude libre. Après refroidissement, et au bout de quelques heures, le liquide se remplit de petites aiguilles d'un sel sodique, qu'on sépare par filtration et qu'on lave à l'eau froide. L'acide, retiré de ce sel,

est lavé, dissous dans l'alcool, puis précipité par l'eau, après décoloration par le noir animal.

Spirgatis chauffe au bain-marie, pendant plusieurs jours, l'acide jalapique de la scammonée avec de l'acide sulfurique étendu; ou encore traite le même corps dissous par l'acide chlorhydrique concentré et abandonne le soluté pendant une dizaine de jours. On purifie le produit par des lavages à l'eau et par des cristallisations dans l'alcool.

L'acide jalapinique est en petites aiguilles blanches, fasciculées, inodores, à saveur irritante, à réaction acide. Il est à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 64-65 degrés et se solidifie en une masse dure et cassante à 60 degrés (Spirgatis), à 61°,5 (Mayer). Il produit des taches grasses sur le papier, répand à chaud des vapeurs très irritantes. L'acide nitrique l'oxyde aisément avec formation d'acides oxalique et ipomique.

Les jalinolates alcalins précipitent les sels de baryum, de calcium, de fer, de plomb, de cuivre, d'argent.

Le sel d'ammonium est en petites aiguilles, réunies en faisceaux.

Le sel de potassium cristallise également en aiguilles solubles dans l'eau et surtout dans l'alcool.

Le sel de sodium,  $C^{32}H^{29}NaO^6$ , cristallise en aiguilles incolores, fasciculées; dissous dans un peu d'eau bouillante, il donne un soluté trouble, neutre, qui devient limpide par l'addition de beaucoup d'eau. Il est soluble dans l'alcool.

Le sel de baryum,  $C^{32}H^{29}BaO^6$ , se prépare en versant une solution alcoolique de l'acide libre dans de l'eau de baryte bouillante. On peut aussi précipiter le sel sodique par le chlorure de baryum: le précipité, repris par l'alcool faible et bouillant, se dépose en aiguilles blanches, enchevêtrées, à peine solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool bouillant.

Le sel de cuivre,  $C^{32}H^{29}CuO^6$ , préparé par double décomposition, est un précipité amorphe, vert bleuâtre, fusible en un liquide vert. Il paraît exister un sel de cuivre basique.

Le sel de plomb,  $C^{32}H^{29}PbO^6$ , se prépare avec l'acétate neutre de plomb et une solution alcoolique de l'acide, incomplètement neutralisée par l'ammoniaque. C'est un précipité blanc, pulvérulent, fort peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le sel d'argent,  $C^{32}H^{29}AgO^6$ , est un précipité blanc, floconneux.

L'éther jalapinique,  $C^4H^4(C^{32}H^{29}O^6)$ , se forme lorsqu'on dirige un courant de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique et bouillante de l'acide libre; une affusion d'eau précipite une masse huileuse, qui se concrète peu à peu. Il cristallise dans l'alcool en tables allongées, fusibles à 32°,5.

D'après Spirgatis, on obtient cet éther, en même temps que du sucre, lorsqu'on fait passer le gaz chlorhydrique dans une dissolution alcoolique de jalapine, retirée de la scammonée.

## V

ACIDES  $C^{36}H^{34}O^6$ .1<sup>o</sup> ACIDE RICINOLIQUE.Équiv...  $C^{36}H^{34}O^6$ .Atom...  $C^{18}H^{17}O^3$ .SYN. — *Acide élaïodique*. — *Acide ricinolétique*.*Historique. — Préparation.*

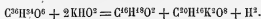
En soumettant à la distillation l'huile de ricin, Bussy et Lecanu ont observé la présence, dans le produit distillé, d'un acide gras solide, l'acide ricinique, et d'un acide liquide, l'acide élaïodique. Ces deux corps, accompagnés d'acide margaritique, se préparent plus facilement lorsqu'on saponifie l'huile par une lessive alcaline étendue et qu'on décompose le savon par l'acide chlorhydrique; il se sépare une couche huileuse, d'un jaune rougeâtre, contenant les trois acides ci-dessus : les deux premiers sont solubles et peu abondants. Le dernier, qui est liquide à la température ordinaire, s'isole en ajoutant au mélange le tiers de son volume d'alcool et en refroidissant à  $-12$  degrés; on sépare ainsi la majeure partie des corps solides à l'état cristallin (B. et L.).

Saalmüller transforme le résidu en sel de plomb, qui se dissout seul dans l'éther; on précipite la solution étherée par l'acide chlorhydrique faible; on reprend l'acide par l'ammoniaque et on précipite enfin par le chlorure de baryum.

Claus saponifie l'huile de ricin par la soude et précipite le savon par le chlorure de calcium; on met de côté les premiers produits, tandis que les derniers sont purifiés par des cristallisations dans l'alcool.

Ulrich dissout à chaud le savon de plomb dans l'alcool à 90 degrés, sépare le produit qui se dépose par le refroidissement, concentre la liqueur et traite par l'acide chlorhydrique; la solution alcoolique, colorée en jaune, est sursaturée par l'ammoniaque et précipitée par le chlorure de baryum; le sel barytique, purifié par cristallisation dans l'alcool, est finalement décomposé par l'acide chlorhydrique.

Saalmüller, ayant préparé et analysé un grand nombre de sels, avait admis la formule  $C^{36}H^{36}O^6$  et avait proposé le nom d'*acide ricinolétique*. Svanberg et Kolmodin, d'après l'analyse du sel de baryum, ont admis la formule  $C^{36}H^{34}O^6$  et ont donné à l'acide élaïodique le nom d'*acide ricinologique*; cette dernière formule a été confirmée par les recherches classiques de Bouis, notamment par la production du *ricinolamide* et de la réaction qui produit l'alcool octylique et l'acide sébacique sous l'influence des alcalis :



*Propriétés. — Sels.*

L'acide ricinolique est un liquide épais, légèrement jaunâtre, doué d'une saveur âcre et d'une faible odeur aromatique (B. et L.); vers 8 à 10 degrés au-dessous de zéro, il se prend en une masse composée d'agréations sphériques. Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther et les solutions alcalines; il ne peut être distillé sans décomposition. Il est assez stable, car il n'absorbe pas l'oxygène de l'air. Son sel neutre de sodium donne à la distillation de l'œnanthol (Städeler); avec un excès de soude caustique, on recueille dans le récipient l'alcool octylique de Bouis, accompagné de méthylhexyl-acétone, le résidu contenant du sébate de sodium.

L'acide ricinolique se comporte vis-à-vis des vapeurs nitreuses comme l'acide oléique: il se polymérise et se transforme en *acide ricinelaïdique*, corps qui cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles vers 50 degrés. En sa qualité de corps incomplet, il s'unit à une molécule de brome, mais l'amalgame de sodium est sans action sur lui. Traité par le perchlorure de phosphore, il fournit le chlorure d'un acide oléique chloré :



Attaqué par l'iode et le phosphore, en présence de l'eau, il engendre l'acide iodostéaridénique,  $\text{C}^{36}\text{H}^{33}\text{IO}^4$ .

Chauffé pendant trois jours à 100 degrés avec la moitié de son poids d'anhydride acétique, l'acide ricinolique fournit un *dérivé acétylé* qui a pour formule  $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^2(\text{C}^{36}\text{H}^{31}\text{O}^6)$ ; c'est un liquide incolore, sirupeux, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Oxydé à froid par le permanganate de potassium, en solution alcaline, il donne un mélange de deux acides, qu'on peut séparer au moyen de l'éther: le premier, insoluble dans l'éther, est un *acide trioxystéarique*,  $\text{C}^{36}\text{H}^{36}\text{O}^{10}$ , fusible à 137-140 degrés; le second, soluble dans l'éther, fond à 100-114 degrés et paraît isomérique avec le précédent (Dieff).

Les ricinolates sont des sels stables, qui se conservent à l'air sans altération. Ils sont caractérisés par leur solubilité dans l'alcool; beaucoup d'entre eux sont également solubles dans l'éther (B. et L.).

Les *sels alcalins* sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool (B. et L.).

Le *ricinolate de baryum*,  $\text{C}^{36}\text{H}^{33}\text{BaO}^6$ , se prépare en décomposant les précédents par le chlorure de baryum. Il cristallise dans l'alcool bouillant; celui-ci, par le refroidissement, l'abandonne sous forme d'une matière blanche, lamelleuse, friable, soluble dans l'ammoniaque. Il fond vers 160 degrés en une masse visqueuse, qui s'étire à froid comme l'acide borique en fils très cassants (Saal-müller).

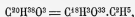
Le *sel de calcium*,  $\text{C}^{36}\text{H}^{33}\text{CaO}^6$ , cristallise en paillettes. Il fond vers 80 degrés, en une masse jaune, qui devient à froid cassante et friable.

Le *sel de magnésium*,  $C^{36}H^{33}MgO^6$ , se dépose dans l'alcool en fines aiguilles.

Le *sel de plomb*,  $C^{36}H^{33}PbO^6$ , se prépare en faisant digérer à une douce chaleur l'acide libre avec la litharge. Il se dissout dans l'éther, qui l'abandonne à l'évaporation spontanée sous forme d'une masse diaphane et cristalline, fusible à 100 degrés.

Le *sel d'argent*,  $C^{36}H^{33}AgO^6$ , est insoluble dans l'eau, très soluble à chaud dans l'alcool. Desséché dans une étuve, à 100 degrés, il brunit, devient mou, puis cassant par le refroidissement.

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{36}H^{34}O^4)$ , en atomes :



est une huile jaunâtre, qui ne peut distiller sans décomposition (B. et L.).

### *Acide ricinélaïdique.*

Équiv...  $(C^{36}H^{34}O^6)^n$ .

Atom...  $(C^{18}H^{34}O^3)^n$ .

Félix Boudet a donné le nom de *palmine* au produit de la réaction de l'hypoazotide sur l'huile de ricin. C'est la ricinélaïdine de Bouis. En la saponifiant par la potasse et en décomposant le savon par l'acide chlorhydrique, on obtient un isomère de l'acide ricinoléique, l'acide ricinélaïdique. Pour le purifier, on le fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool. On le prépare aussi en saponifiant l'huile de ricin, isolant les acides gras, sur lesquels on fait agir le peroxyde d'azote ; après vingt-quatre heures de contact, on obtient une masse dure, fusible vers 40 degrés, qu'on purifie comme précédemment. Ulrich conseille de presser la masse et de la faire cristalliser dans l'alcool.

Il cristallise en aiguilles soyeuses, groupées concentriquement ou bien réunies sous forme de palmes. Il fond à 43 degrés (Playfair), à 50 degrés (Bouis). Il fixe une molécule de brome et se comporte comme son isomère vis-à-vis des alcalis. Il fournit de l'œnanthol à la distillation (Bertagnini).

Les *ricinélaïdates* se préparent aisément par les méthodes usuelles.

Le *sel de sodium*, obtenu en saturant l'acide par le carbonate sodique, est incristallisable. En étendant de beaucoup d'eau sa solution aqueuse, il se fait un *sel acide*, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles soyeuses.

Le *sel de baryum*,  $(C^{36}H^{33}BaO^6)$ , est sous forme d'une masse blanche, savonneuse.

Le *sel de calcium* est soluble dans l'alcool bouillant.

Le *sel de magnésium* se dissout à chaud dans l'alcool. Par le refroidissement, il se dépose en petites plaques, fusibles au-dessous de 100 degrés.

Le *sel d'argent* est insoluble dans l'alcool, soluble dans l'ammoniaque.

L'*éther ricinélaïdique*,  $C^4H^4(C^{36}H^{34}O^6)$ , se prépare en faisant passer le gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique de l'acide libre ; il est très soluble dans l'alcool bouillant. Il fond à 16 degrés (Playfair).



*Acide monobromoricinologique.*Équiv...  $C^{36}H^{33}BrO^6$ .Atom...  $C^{48}H^{33}BrO^3$ .SYN. — *Acide palmique.*

Lorsqu'on traite l'acide ricinologique dibromé,  $C^{36}H^{34}Br^2O^6$ , par la potasse alcoolique, on enlève la moitié du brome à l'état d'acide bromhydrique; on étend d'eau le soluté, séparé du bromure de potassium, et on précipite par l'acide chlorhydrique.

C'est un liquide huileux, clair, légèrement jaunâtre; il ne s'altère pas à 100 degrés et se volatilise en partie sans décomposition. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Combiné aux alcalis, il donne des savons très solubles dans l'eau (Ulrich).

Bouilli pendant plusieurs heures avec de la potasse alcoolique, il perd encore une molécule d'acide bromhydrique et se convertit en acide ricinostéarologique,  $C^{36}H^{32}O^6$ , corps qui cristallise dans l'alcool en aiguilles, fusibles à 51 degrés, et qui peut être volatilisé sans résidu lorsqu'on le chauffe avec précaution (U.).

Il s'unit à une molécule de brome pour engendrer un *acide dibromoricinologique monobromé*,  $C^{36}H^{33}Br^2O^6$ , sans production d'acide bromhydrique. Ce produit d'addition est une huile épaisse, jaune, très altérable (U.).

*Acide dibromoricinoléique.*Équiv...  $C^{36}H^{34}Br^2O^6$ .Atom...  $C^{48}H^{34}Br^2O^3$ .

L'acide ricinologique s'unit au brome avec élévation de température, sans dégagement gazeux. Il se forme une masse épaisse, qu'on débarrasse de l'excès de réactif par un lavage à l'eau et à la potasse étendue.

Il est insoluble dans l'eau, plus dense que ce liquide, soluble dans l'alcool et surtout dans l'éther.

Ses *combinaisons ammoniacale et potassique* sont peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Ses autres sels sont des masses visqueuses, incristallisables (U.).

*Acide dibromoricinélaïdique.*Équiv...  $(C^{36}H^{34}Br^2O^6)^n$ .Atom...  $(C^{48}H^{34}Br^2O^3)^n$ .

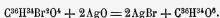
Lorsqu'on traite l'acide ricinélaïdique par le brome, la combinaison s'effectue sans dégagement gazeux.

L'acide dibromoricinélaïdique est un liquide huileux, doux, jaunâtre, se colorant peu à peu dans le vide sec (U.).

## 2° ACIDE OXYOLÉIQUE.

Équiv...  $C^{36}H^{34}O^6$ .Atom...  $C^{18}H^{17}O^3$ .

Lorsqu'on ajoute goutte à goutte du brome dans de l'acide oléique refroidi, il y a élévation de température, sans dégagement gazeux, et le mélange se colore en jaune, puis en brun; on ajoute peu à peu de la potasse aqueuse, en évitant tout excès. On dissout le savon dans l'alcool faible, on filtre et on précipite par l'acide chlorhydrique. Il en résulte un dibromure liquide,  $C^{36}H^{34}Br^2O^4$ , qu'on traite par l'oxyde d'argent humide pour enlever le brome (Overbeck) :



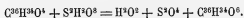
L'acide oxyoléique, ainsi préparé, est un liquide visqueux, doué d'une odeur rance, se solidifiant avec le temps, monobasique.

Le sel de baryum est gommeux, déliquescent (Burg).

## 3° ACIDE ISOXYOLÉIQUE.

Équiv...  $C^{36}H^{34}O^6$ .Atom...  $C^{18}H^{17}O^3$ .

Il prend naissance, d'après Liechti et Suida, lorsqu'on fait réagir l'acide sulfurique sur l'acide oléique :



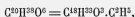
Il est solide, fusible à 56-58 degrés, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone.

*Acide oxyoléique-sulfoglycérique.*Équiv...  $C^{82}H^{78}S^2O^{24}$ .Atom...  $C^{41}H^{39}SO^{12} = OH.C^3H^5(C^{18}H^{17}O^3)^2.SO^4.C^3H^5(OH)$ .

Obtenu par Liechti et Suida en traitant par l'acide sulfurique la trioléine, ou mieux un mélange d'acide oléique et de glycérine.

C'est un liquide soluble dans l'eau et dans l'alcool, moins soluble dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone. Il est peu stable : bouilli avec les lessives alcalines, il se scinde en acide oxyoléique, acide sulfurique et glycérine.

## 4° ACIDE DIHEPTYLACÉTYLACÉTIQUE NORMAL.

Équiv...  $C^{36}H^{34}O^6 = C^8H^4(C^{14}H^{15})^2O^6$ .Atom...  $C^{18}H^{34}O^3 = CH^3.CO.C(C^7H^{15})^2.CO^2H$ .L'éther éthylique correspondant,  $C^4H^4[C^8H^4(C^{14}H^{15})^2O^6]$ , en atomes :

a été obtenu par Jourdan en faisant réagir l'iodure d'heptyle sur le sodium-heptylacétylacétate d'éthyle. La réaction est lente et doit s'effectuer en dehors de toute humidité ; on doit employer comme dissolvant de l'alcool rigoureusement absolu. Le produit brut, débarrassé de l'alcool, fournit à la rectification, vers 240-245 degrés, du méthyl-octylacétone. De 300 à 320 degrés, passe l'éther diheptylacétique ; puis, enfin, le diheptylacétoacétate d'éthyle.

Il bout à 331-333 degrés (non corr.) ; sa densité est de 0,8907, à la température de 17 degrés. Il est encore liquide à 18 degrés (J.).

## VI

ACIDES  $C^{40}H^{38}O^6$ .

## ACIDE DIOCTYLACÉTYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{40}H^{38}O^6 = C^8H^4(C^{16}H^{17})^2O^6$ .Atom...  $C^{20}H^{38}O^3 = CH^3.CO.C(C^8H^{17})^2.CO^2H$ .L'éther éthylique,  $C^4H^4[C^8H^4(C^{16}H^{17})^2O^6]$ , en atomes :

se forme facilement lorsqu'on fait réagir l'iodure d'octyle sur l'octylo-acétoacétate d'éthyle, en présence de l'éthylate de sodium.

C'est un liquide huileux, incolore, bouillant à 340-342 degrés sous la pression normale, à 263-265 degrés sous une pression de 90 millimètres. Il est saponifié par la potasse alcoolique en donnant, d'une part, un dioctylacétone,  $C^{38}H^{38}O^2$  ; d'autre part, l'acide dioctylacétique ou isostéarique,  $C^{38}H^{36}O^4$  (Guthzeit).

## VII

ACIDES  $C^{44}H^{42}O^6$ .

## ACIDE OXYÉRUCIQUE.

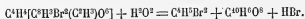
Équiv...  $C^{44}H^{42}O^6$ .Atom...  $C^{22}H^{21}O^3$ .

Il a été obtenu par Haussknecht en attaquant par l'oxyde d'argent humide le bromure de l'acide érucique,  $C^{44}H^{42}Br^2O^4$ ; mais il y a, en même temps, formation d'acide dioxybénique,  $C^{44}H^{44}O^8$ . Pour opérer la séparation, on passe par le sel barytique, qu'on enlève par l'éther.

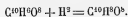
Liquide huileux, que la potasse alcoolique transforme en acide dioxybénique. Les oxyérucates sont amorphes (H.).

Appendice aux acides  $C^{2n}H^{2n-2}O^6$ .

Les éthers éthyldiacétiques substitués peuvent échanger deux équivalents de brome contre deux équivalents d'hydrogène. Il en résulte des dérivés dibromés susceptibles de perdre tout leur brome, en présence de la potasse alcoolique. D'après Demarçay, on obtient une série d'acides cristallisables, volatils, facilement éthérifiables, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, répondant à la formule générale  $3C^{2n}H^{2n-4}O^6.H^2O^2$ ; mais ces formules sont invraisemblables : l'hydrogénation de ces composés par les réducteurs, comme le zinc et l'acide sulfurique, ainsi que leur mode d'origine et leurs propriétés générales, doit les faire considérer comme des acides à huit équivalents d'oxygène, ayant pour formule générale  $C^{2n}H^{2n-4}O^8$ . S'il en est ainsi, l'acide oxytétrique sera  $C^{40}H^8O^8$  :



Il donnera par réduction un acide hydroxytétrique ayant pour formule, non  $C^8H^8O^6$ , comme l'indique Demarçay, mais bien  $C^{40}H^8O^8$ , corps isomérique ou identique avec l'acide pyrotartrique :



## I. — ACIDE HYDROXYTÉTRIQUE.

Équiv...  $C^{40}H^8O^8$ .Atom...  $C^{20}H^4O^4$ .

Pour le préparer, Demarçay verse sur du zinc grenailé, mêlé d'acide oxytétrique, de l'acide sulfurique dilué. Lorsque l'acide organique est dissous, on

prolonge encore la réaction pour être assuré d'une réduction complète. On sépare alors l'excès de zinc, on acidule par l'acide sulfurique étendu et on épuise la liqueur avec de l'éther pur. A l'évaporation, il se dépose des cristaux, qu'on purifie par deux ou trois cristallisations dans l'eau ou dans l'éther.

L'acide hydroxytétrique est en masses cristallines, transparentes, sans faces nettes; il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il fond sans altération à 110 degrés et ne peut être distillé sans décomposition; chauffé graduellement au-dessus de son point de fusion, il brunit et se décompose presque complètement. Le perchlorure de phosphore l'attaque avec énergie, mais le chlorure formé n'est pas volatil sans altération, et se décompose au contact de l'eau en reproduisant son générateur. Il est fortement acide et fournit avec les bases, soit par saturation directe, soit par double décomposition, des sels généralement solubles et anhydres.

Le sel d'ammonium s'obtient en saturant directement par l'ammoniaque une solution aqueuse de l'acide libre. A l'évaporation, il se dépose sous forme de cristaux arborescents, fort solubles dans l'eau.

Le sel de baryum,  $C^{10}H^6Ba^2O^8$ , moins soluble que le précédent, cristallise en aiguilles incolores, microscopiques.

Le sel de calcium,  $C^{10}H^6Ca^2O^8$ , ressemble au précédent.

Le sel de cuivre,  $C^{10}H^6Cu^2O^8$ , obtenu par double décomposition au moyen du sel ammoniacal et du sulfate de cuivre, est sous forme d'une poudre amorphe, insoluble dans l'eau, d'un beau bleu-turquoise.

Le sel d'argent,  $C^{10}H^6Ag^2O^8$ , préparé par précipitation, est blanc, amorphe, insoluble dans l'eau, même à chaud; il est assez stable et ne brunit qu'à la lampe sous l'influence de la lumière.

Gorbow a émis l'opinion que l'acide oxytétrique est identique avec l'acide mésaconique, opinion qui a été confirmée par les recherches de Ch. Cloëz. Dès lors, l'acide hydroxytétrique n'est autre chose que l'acide pyrotartrique ordinaire. D'ailleurs, les acides hydroxytétrique, hydroxypentique, hydroxyhexique, etc., de Demarçay, ont des propriétés qui concordent avec celles des acides méthyl-éthyl-propylsucciniques, etc.

## II. — ACIDE HYDROXYPENTIQUE.

Équiv...	$C^{12}H^{10}O^8$ .
Atom...	$C^6H^{10}O^4$ .

Se prépare, comme le précédent, au moyen de l'acide oxypentique, du zinc et de l'acide sulfurique.

Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il fond à 94-95 degrés. Sa solution aqueuse le laisse déposer en masses cristallines indistinctes, dans lesquelles on distingue cependant quelques paillettes brillantes.

Le sel d'argent est une poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'eau.

## III. — ACIDE HYDROXYHEXIQUE.

Équiv...  $C^{14}H^{12}O^8$ .  
 Atom...  $C^7H^{12}O^4$ .

Se prépare comme les précédents, au moyen de l'acide oxyhexique.

Il fond à 92-93 degrés. Il est assez soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution aqueuse le laisse déposer en cristaux petits, courts et brillants, d'une consistance un peu cireuse.

## IV. — ACIDE ISOHYDROXYHEXIQUE.

Équiv...  $C^{14}H^{12}O^8$ .  
 Atom...  $C^7H^{12}O^4$ .

Obtenu en hydrogénant l'acide isoxyhexique. Il est isomère avec le précédent. Il fond à 112°,5-113 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et dans l'éther; il se dépose de sa solution aqueuse bouillante en petits prismes incolores, brillants, analogues à ceux de son isomère.

## V. — ACIDE HYDROXYHEPTIQUE.

Équiv...  $C^{16}H^{14}O^8$ .  
 Atom...  $C^8H^{14}O^4$ .

Préparé par Demarçay au moyen de l'acide oxyheptique, du zinc et de l'acide sulfurique. Il fond à 103-104 degrés. Il est fort peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution aqueuse bouillante l'abandonne, par le refroidissement, en prismes bien définis, brillants, très réfringents.

## BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES  $C^{2n}H^{2n-2}O^6$  A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS.

- BOUDET (FÉLIX). — Action des vapeurs nitreuses sur l'huile de ricin. *Ann. de chim. et de phys.*, L, 411.  
 BURG. — Acide oxyoléique. *Soc. chim.*, III, 191.  
 BUSSY et LECANU. — Essai chimique sur l'huile de ricin. *Journ. de pharm. et de chim.*, XIII, 57 (1827).  
 CLOËZ (C.). — Sur l'acide oxytétrique. *Soc. chim.* [3], III, 497, 598 et 602.  
 DEMARÇAY. — Sur les acides tétrique et oxytétrique et sur leurs homologues. *Ann. chim. et phys.* [5], XX, 453.  
 DIEFF. — Oxydation de l'acide ricinoléique par le permanganate de potassium en solution alcaline. *Soc. chim.* [3], III, 904.  
 GUTHZEIT. — Sur quelques dérivés acétyliques de l'éther acétoacétique. *Soc. chim.*, XXXV, 613.  
 HAUSSENECHT. — Sur quelques dérivés de l'acide érucique. *Soc. chim.*, IX, 481.

- JOURDAN. — Sur la synthèse de l'alcool nonylique normal et sur un isomère de l'acide palmique : heptyloacétate d'éthyle. *Soc. chim.*, XXXIV, 648. — Diheptyloacétate d'éthyle. *Ibid.*, 649.
- KAISER. — Convolvuline et acide convolvulinique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LI, 30.
- KOLMODIN et SWANBERG. — Recherches sur l'acide ricinologique. *Journ. für prakt. Chem.*, XLV, 431.
- LIECHTÉ et SUIDA. — Sur l'acide isoléique. *Centr. chem. Gesells.*, XVI, 245.
- MAYER (W.). — Sur la racine de jalap. *Ann. chim. et phys.* [3], XLV, 494.
- MIXTER. — Dérivés de l'éther sodacétique. *Soc. chim.*, XXII, 279.
- OVERBECK. — Dérivés de l'acide oléique. *Soc. chim.*, VII, 351.
- PLAYFAIR. — Éther ricinologique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XL, 322.
- SCHERÖDER. — Sur l'acide hypogéique et ses dérivés. *Soc. chim.*, IX, 375. — Acide oxyhypogéique. *Ibid.*, IX, 377.
- SPIRGATIS. — Sur la scammonine ou jalapine et ses dérivés. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXVI, 289; *Répert. de chim. pure*, III, 364 (1861).
- STÄDLER. — Distillation du ricinolate de sodium. *Jahresb. für Chem.*, 359 (1857).
- VENABLE. — Dérivé de l'heptone, extrait du *Pinus sabiniana*. *Soc. chim.*, XXXVI, 78.
- ULRICH. — Sur l'acide ricinoléaïdique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LV, 322; *Soc. chim.*, IX, 225.
-

## CHAPITRE III

ACIDES  $C^{2n}H^{2n-2}O^6$ .

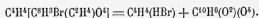
## GÉNÉRALITÉS.

Les dérivés substitués de l'éther éthyldiacétique peuvent échanger un ou deux équivalents de brome contre de l'hydrogène. Il en résulte des dérivés de substitution peu stables et susceptibles de donner naissance à de nouveaux acides organiques.

Les dérivés monobromés se décomposent parfois dès la température ordinaire, mais plus rapidement à 100 degrés, pour donner de l'éther bromhydrique et un acide-acétone. Par exemple, l'éther éthylique de l'acide méthyl-diacétique fournit de l'*acide tétrique*, auquel Demarçay avait attribué la formule  $3C^8H^4O^4.H^2O^2$ , en atomes :



Mais la réaction est plus simple et l'acide tétrique a pour formule  $C^{10}H^6O^6$  :



De telle manière qu'à la série des dérivés alkylés de l'acide acétacétique, répond une série d'acides ainsi engendrés, et homologues avec l'acide tétrique :

Acide tétrique.....	$C^{10}H^6(O^2)(O^4).$
— pentique.....	$C^{12}H^8(O^2)(O^4).$
— hexique.....	$C^{14}H^{10}(O^2)(O^4).$
— heptique.....	$C^{16}H^{12}(O^2)(O^4).$

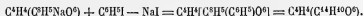
Ces composés, ou leurs isomères, peuvent être considérés comme les dérivés-acétylés des acides de la série acrylique :

Acide acrylique....	$C^3H^4O^4.$	Acide acétylacrylique....	$C^4H^2O^2(C^5H^4O^4).$
— crotonique...	$C^3H^6O^4.$	— acétylcrotonique....	$C^4H^2O^2(C^8H^6O^4).$

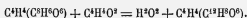
Dans la théorie atomique, on admet que tous ces acides dérivent des acides  $C^{2n}H^{2n-2}O^6$ , par l'introduction, dans leur molécule, d'un radical non saturé,



$C^{2n}H^{2n-4}$ , à la place d'un atome d'hydrogène. Par exemple, lorsqu'on traite la combinaison sodique de l'éther allylacétylacétique par l'iodure d'allyle,  $C^6H^5I$ , on réalise la synthèse de l'éther allylacétylacétique :

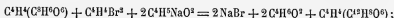


On réalise encore ces transformations lorsqu'on attaque par l'acide chlorhydrique gazeux un mélange d'éther acétylacétique et d'aldéhyde  $C^{2n}H^{2n}O^2$  :

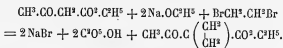


Cette méthode donne de bons résultats avec les dérivés chlorés des aldéhydes, avec le chloral, par exemple ; mais alors il faut opérer à chaud, en vase clos, et en présence de l'anhydride acétique.

Des acides isomères avec les précédents ont été obtenus en attaquant l'éther acétylacétique par l'alcoolate de soude et les bromures,  $C^{2n}H^{2n}Br^2$  :



ou, si l'on veut, en atomes :



Il résulte de ce qui précède que la plupart des corps qui répondent à la formule  $C^{2n}H^{2n-4}O^6$ , sont des acides-acétones ; un petit nombre jouent le rôle d'aldéhyde, comme l'acide mucobromique ; ou celui d'alcool, comme l'acide diallyloxalique. Pour quelques-uns, on ne connaît que des dérivés chlorés ou bromés, par exemple pour les acides aldéhydiques qui répondent à la formule  $C^8H^4O^6$ .

## I

ACIDES  $C^6H^4O^6$ .

## I

## ACIDE MUCOCHLORIQUE.

Équiv...  $C^6H^2Cl^2O^6 = C^6H^2Cl^2(O^2)(O^4)$ .

Atom...  $C^6H^2Cl^2O^3 = COH.CCl : CCl.CO^2H$  (ou :  $COH.CCl^2.C.CO^2H$ ).

On peut admettre qu'il dérive de l'acide  $C^6H^4O^6$ , en atomes :

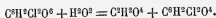


Mais cet acide ne paraît pas susceptible d'exister à l'état libre : on ne connaît que des produits de substitution (Beilstein, Schmelz).

Le dérivé dichloré a été préparé par Beilstein et Schmelz en traitant par le chlore une solution aqueuse d'acide pyromucique. D'après Hill et Bennett, on obtient un meilleur rendement en chlorant l'acide à la température de la glace fondante, en présence d'un peu d'iode; on porte à l'ébullition le liquide saturé de chlore; on refroidit de nouveau pour faire agir une seconde fois le chlore, et ainsi de suite.

L'acide mucochlorique cristallise en lamelles rhombiques, fusibles à 125 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, la benzine chaude, à peine dans le sulfure de carbone et la ligroïne.

Sous l'influence des alcalis, l'acide mucochlorique se dédouble facilement en acides formique et  $\alpha$ -dichloracrylique :



Cette décomposition, qui commence déjà à la température ordinaire, donne un rendement de 90 pour 100 et constitue un bon moyen de préparation de l'acide  $\alpha$ -dichloracrylique.

## II

## ACIDE MUCOBROMIQUE.

Équiv...  $C^6H^2Br^2O^6 = C^6H^2Br^2(O^2)(O^4)$ .

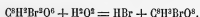
Atom...  $C^6H^2Br^2O^3 = COH.CBr.CBr.CO^2H$  (ou :  $COH.CBr^2.C.CO^2H$ ).

Il a été découvert par Beilstein et Schmetz en faisant réagir à chaud le brome sur une solution aqueuse d'acide pyromucique.

Suivant Hill et Jackson, on arrive à un bon rendement, soit 70 pour 100 de la quantité théorique, lorsqu'on ajoute brusquement le brome, en léger excès, sans refroidir. On fait ensuite bouillir pendant un quart d'heure, puis on évapore jusqu'à cristallisation.

Il cristallise en lamelles brillantes, fusibles à 120 degrés. Il se sublime, mais en se décomposant partiellement : mélangé à du sable et distillé lentement, il se scinde en gaz carbonique, acide bromhydrique et en un acide bromé qui possède la composition d'un acide bromomaléique,  $C^8H^3BrO^8$ . Il est peu soluble dans l'eau et la benzine froides, très soluble dans ces deux véhicules bouillants, dans l'alcool et dans l'éther.

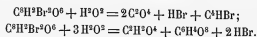
L'eau de baryte le dédouble à froid en acide bromhydrique et en un acide  $C^8H^3BrO^8$ , isomérique avec les acides bromomaléique et bromofumarique :



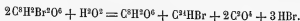
Pour opérer ce dédoublement, on broie l'acide avec de l'hydrate de baryum non en excès, et très peu d'eau; en ajoutant ensuite, par petites portions, de l'eau de baryte, on voit la réaction alcaline diminuer, d'abord rapidement, puis avec lenteur. Après l'addition d'une molécule d'hydrate de baryum pour une molécule d'acide mucobromique, on abandonne le tout pendant douze heures, on fait passer ensuite un courant d'acide carbonique et on additionne la liqueur filtrée d'un volume d'alcool égal au sien. Il se dépose un sel de baryum cristallisé qu'on délaye dans un peu d'eau et qu'on décompose par une quantité calculée d'acide sulfurique. L'acide libre,  $C^8H^3BrO^8$ , cristallise en prismes obliques, incolores, fusibles à 111-112 degrés (Hill), tandis que ses isomères fondent respectivement à 128 degrés et 177-178 degrés (voy. p. 1153).

Lorsqu'on introduit au contraire l'acide mucobromique dans une bouillie d'hydrate de baryum en grand excès, les cristaux disparaissent et sont remplacés par des cristaux nacrés de  $\beta$ -dibromacrylate de baryum, tandis qu'il reste dans l'eau mère du bromopropiolate de baryum (Hill et Jackson).

Enfin, traité par la baryte bouillante, l'acide mucobromique se décompose en gaz carbonique, acétylène bromé, acides formique et malonique (Beilstein et Schmelz; Hill et Jackson) :

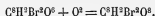


Théoriquement, on devrait obtenir l'acide muconique,  $C^8H^2O^6$  :



Mais en faisant varier la quantité d'hydrate de baryum depuis une molécule jusqu'à six molécules pour une molécule d'acide mucobromique, Hill et Jackson n'ont obtenu que le carbure bromé, les acides formique et malonique, la proportion de ce dernier augmentant avec la baryte, alors que le gaz carbonique et le carbure bromé diminuent graduellement.

Traité par les oxydants, comme l'eau de brome, l'acide azotique faible ou l'oxyde d'argent, l'acide mucobromique engendre de l'acide dibromomaléique :



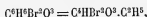
Lorsqu'on fait réagir, entre 140 et 150 degrés, une molécule de brome sur deux molécules d'acide mucobromique, il y a formation de gaz carbonique, d'acide bromhydrique et d'anhydride dibromomaléique (acide bromomucobromique de Hill et Jackson); il se fait en même temps un peu d'acide dibromosuccinique (Hill). D'après Limpricht, avec trois molécules de brome, vers 120-130 degrés, il se produit de l'acide dibromomaléique, du gaz carbonique, de l'acide tétrabromobutyrique, de l'hydrure d'éthylène penta- et hexabromé.

Les mucobromates sont cristallisables, mais peu stables.

Le *sel de baryum*,  $C^8H^2BaBr^2O^6$ , se prépare en broyant l'acide libre avec du carbonate de baryum et de l'eau; la solution brunit, puis laisse déposer un précipité floconneux; en chauffant vers 60 degrés, il se dépose par le refroidissement de petites tables rhombiques, incolores, assez solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent*,  $C^8H^2AgBr^2O^6$ , obtenu par double décomposition avec le nitrate d'argent et une solution de mucobromate de calcium, se dépose en aiguilles feutrées, peu solubles dans l'eau froide, très altérables à la lumière, donnant dans l'eau chaude un dépôt de bromure d'argent (H. et J.).

L'*éther mucobromique*,  $C^8H^4(C^8H^2Br^2O^6)$ , en atomes :



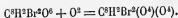
préparé par l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution alcoolique de l'acide libre, cristallise dans l'alcool en prismes rhombiques, incolores, fusibles à 50-51 degrés (H. et J.).

Le *dérivé acétylé*,  $C^8H^2O^2(C^8H^2Br^2O^6)$ , en atomes :



a été obtenu par Jackson et Hill en chauffant à 120 degrés l'acide mucobromique avec du chlorure acétique.

D'après l'ensemble de ses réactions, surtout d'après sa transformation facile en acide dibromomaléique, Hill considère l'acide mucobromique comme l'aldéhyde de l'acide dibromomaléique,  $C^8H^2Br^2O^6$  :



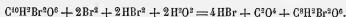
Pour Tönnies, ce serait l'*aldéhyde de l'acide fumarique dibromé*. Il s'appuie sur ce fait que l'acide dibromopyromucique fournit l'aldéhyde de l'acide mucobromique lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau de brome, de même que l'acide pyromucique engendre dans ces conditions de l'aldéhyde fumarique.

*Aldéhyde mucobromique.*Équiv...  $C^8H^3Br^2O^4$ .Atom...  $C^4H^2Br^2O^4$ .

Lorsqu'on traite par l'eau de brome l'acide dibromopyromucique, on obtient un corps qui répond à la formule d'un aldéhyde de l'acide dibromomaléique, et que Tönnies considère comme l'aldéhyde de l'acide mucobromique :



Ce dérivé fond à 88 degrés. Il cristallise en aiguilles groupées en étoiles, qui font entre elles un angle de 60 degrés; il est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme. Oxydé par l'acide chromique, il se convertit en acide mucobromique, résultat qu'on obtient d'ailleurs directement en ajoutant de l'eau bromée dans une solution bouillante d'acide dibromopyromucique :

*Acide bromo-mucobromique.*Équiv...  $C^8HBr^3O^4$ .Atom...  $C^4HBr^3O^2$ .

Lorsqu'on fait réagir à 110-115 degrés le perbromure de phosphore sur l'acide mucobromique et qu'on traite par l'eau le produit de la réaction, on obtient une huile dense, rougeâtre, qui cristallise dans un mélange réfrigérant (H. et J.).

Il cristallise en longues aiguilles, fusibles à 55-56 degrés; il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone. Verse-t-on sa solution alcoolique dans de l'eau de baryte, il se produit une coloration bleu-indigo foncé, qui passe successivement au vert et au jaune rougeâtre; finalement, il se fait un précipité rouge brun.

Bouilli avec de l'eau, il se transforme en acide mucobromique :



L'alcool l'éthérifie aisément avec formation d'un éther éthylique mucobromé.

**Dérivés azotés de l'acide mucobromique.**1° ACIDE  $C^6H^3Az^3O^{14}$ .

Lorsqu'on verse une solution alcoolique de nitrite de potassium dans une solution alcoolique d'acide mucobromique, le mélange se colore en jaune intense

et il se produit un dégagement de gaz carbonique. En maintenant la température au-dessous de 30 degrés, il se fait un dépôt de cristaux jaune rougeâtre, qu'on purifie en les faisant cristalliser dans l'alcool faible ou dans une lessive alcaline étendue. Ce sel, qui a pour formule :



est soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool; il détone facilement à chaud, ou lorsqu'on l'humecte avec un acide concentré. L'eau bouillante le dédouble en acide carbonique, acide cyanhydrique, acide azoteux et en un nouveau sel qui a pour formule  $\text{C}^6\text{H}^3\text{K}\text{Az}\text{O}^8$ . Chauffé avec une lessive concentrée de potasse, il se dissout avec une coloration rouge-sang, et la solution laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux tabulaires rouges, se décomposant facilement avec production gazeuse.

Lorsqu'on fait réagir le brome sur le sel potassique, en suspension dans le sulfure de carbone, il y a formation de bromure de potassium et d'un dérivé bromé liquide, qu'on sépare en enlevant le sulfure et en faisant cristalliser le résidu dans le chloroforme. Ce corps, qui a pour formule  $\text{C}^6\text{HBr}^3\text{Az}^2\text{O}^{10}$ , est soluble dans l'alcool et dans le sulfure de carbone, peu soluble dans le chloroforme (Hill et Sanger).

## 2° ACIDE $\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}\text{O}^8$ .

Lorsqu'on chauffe vers 50 degrés la solution aqueuse du sel potassique primitif, ou encore qu'on traite à 40-60 degrés l'acide mucobromique par une solution de nitrite de potassium, il y a dégagement d'acides carbonique, prussique et nitreux, et la solution perd sa coloration. A l'évaporation, il se dépose un nouveau sel potassique,  $\text{C}^6\text{H}^3\text{K}\text{Az}\text{O}^8$ , qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool étendu. Il cristallise alors en longues aiguilles incolores, retenant une molécule d'eau.

En remplaçant le nitrite potassique par le nitrite de sodium, on obtient le sel sodique correspondant :



Il cristallise en fines aiguilles, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool; il sert à préparer les autres sels par double décomposition.

Le sel de calcium,  $\text{C}^6\text{H}^3\text{Na}\text{Az}\text{O}^8 + 4\text{H}^2\text{O}^2$ , est sous forme de petits prismes épais, soyeux, peu solubles dans l'eau.

Le sel de baryum,  $\text{C}^6\text{H}^3\text{Ba}\text{Az}\text{O}^8 + 5\text{H}^2\text{O}^2$ , cristallise en prismes allongés.

Le sel de plomb,  $\text{C}^6\text{H}^3\text{Pb}\text{Az}\text{O}^8 + 4\text{H}^2\text{O}^2$ , est en petites tables rhombiques.

Le sel de cuivre,  $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cu}\text{Az}\text{O}^8$ , est en fines aiguilles anhydres.

Le sel d'argent,  $\text{C}^6\text{H}^3\text{Ag}\text{Az}\text{O}^8$ , est un précipité cristallin, peu stable, car il se décompose sous la cloche sulfurique.

L'acide libre n'a pas été préparé.

3° ACIDE  $C^{12}H^7AzO^{12}$ .

Le nitrite de potassium donne seul les dérivés  $C^8HK^2Az^2O^{14}$ . Lorsqu'on remplace l'acide mucobromique par son éther éthylique, on obtient de petits prismes, peu solubles dans l'eau, répondant à la formule  $C^{12}H^6K^2AzO^{12}$  (H. et S.).

## III

ACIDE  $C^8H^3BrO^6 + H^2O^2$ .

Obtenu par Ost en faisant réagir le brome sur l'acide pyroméconique,  $C^{10}H^4O^6$ .

Il cristallise en prismes peu solubles dans l'eau, sublimables vers 109 degrés, donnant avec le chlorure ferrique une coloration rouge-cerise.

Ce sujet réclame de nouvelles recherches.

## BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES  $C^8H^4O^6$ .

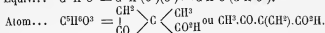
- BEILSTEIN et SCHMELZ. — Sur l'acide mucochlorique. *Ann. der Chem. und Pharm.* 111, 276.  
 BENNETT et HILL. — Sur l'acide dichloracrylique, dérivé de l'acide mucochlorique. *Soc. chim.*, XXXIII, 543.  
 HILL. — Action du brome sur l'acide mucobromique. *Soc. chim.*, XXXIV, 500.  
 — Action des alcalis sur l'acide mucobromique. *Soc. chim.*, XLIII, 190.  
 HILL et JACKSON. — Recherches sur l'acide mucobromique. *Soc. chim.*, XXXII, 203.  
 — Sur le dédoublement de l'acide mucobromique par l'eau de baryte. *Soc. chim.*, XXX, 357.  
 HILL et SANGER. — Dérivés azotés de l'acide mucobromique. *Soc. chim.*, XXXIX, 157.  
 LIMPRICHT. — Recherches sur les acides mucique et pyromucique. *Soc. chim.*, XIX, 463.  
 OST. — Action du brome sur l'acide pyroméconique. *Journ. für prakt. Chem.* [2], XXIII, 441.  
 TÖNNIES. — Action du brome sur l'acide pyromucique. *Soc. chim.*, XXXII, 202.  
 — Relation de l'acide dibromopyromucique avec l'acide mucobromique. *Soc. chim.*, XXX, 120.
-

## II

ACIDES  $C^{10}H^6O^6$ .

## I

## ACIDE TÉTRIQUE.

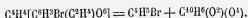


## PRÉPARATION.

Il a été découvert en 1880 par Demarçay.

Pour le préparer, on ajoute 80 grammes de brome à un mélange formé de 172 grammes d'éther méthylacétylacétique et de 10 parties d'eau; on introduit le brome par petites portions, en agitant et en refroidissant. On abandonne alors le produit pendant dix à douze heures, à la température ordinaire; en l'additionnant alors de trois à quatre fois son volume d'eau, il se sépare un liquide huileux, plus dense que l'eau, d'un brun clair, qu'on verse peu à peu sur 38 à 40 grammes de potasse pure, recouverte d'un peu d'alcool. La réaction, qui est énergique, doit être modérée en refroidissant avec de l'eau froide, après chaque addition. On chasse l'alcool par un courant de vapeur d'eau, qui entraîne de l'acétone et divers produits de condensation; puis on ajoute un petit excès d'acide chlorhydrique, qui détermine un vif dégagement de gaz carbonique. Par le refroidissement, la majeure partie de l'acide tétrique cristallise et se dépose avec un peu de matières résineuses. La portion qui reste dans les eaux mères est extraite au moyen de l'éther. On le purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau, puis finalement, dans le chloroforme alcoolisé, afin de séparer l'acide oxytétrique qui l'accompagne (Demarçay).

Suivant Pawlow, on obtient un meilleur rendement lorsqu'on chauffe pendant cinq à six heures à 100 degrés, en vases clos, l'éther méthylacétylacétique bromé de Demarçay :



L'éther bromhydrique est accompagné d'acide carbonique. Le rendement est de 83 pour 100.

## PROPRIÉTÉS. — SELS.

L'acide tétrique se dépose dans le chloroforme alcoolisé en aiguilles transparentes, très minces, fragiles, brillantes, pouvant atteindre quelques centi-



mètres de longueur. Une solution aqueuse bouillante l'abandonne en un amas de cristaux plumeux, qui rappellent l'amiante par leur aspect et leur éclat; une solution aqueuse ou alcoolique, lentement évaporée, fournit des prismes assez volumineux qui appartiennent au système du prisme triclinique.

Il fond sans altération à 189 degrés; le liquide limpide cristallise, de nouveau, à 187 degrés. Chauffé au-dessus de son point de fusion, il brunit vers 230 degrés, se fonce de plus en plus et commence à bouillir vers 260 degrés; mais il est alors en partie décomposé; le produit qui distille renferme des produits goudronneux, qui paraissent contenir un peu d'acide tétrique inaltéré. Toutefois, on parvient à le sublimer lorsqu'on le chauffe au voisinage de son point de fusion dans un courant de gaz. Il est alors en lamelles minces, larges et brillantes. Bien que la tension de sa vapeur soit à peu près nulle à la température ordinaire, il possède une légère odeur, qui rappelle celle de l'acide propionique.

Il est très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, fort peu dans le chloroforme pur. A la température de 13°,5, il exige 65,7 parties d'eau pour se dissoudre. La solution aqueuse, qui est franchement acide, décompose les carbonates alcalins; le perchlorure de fer la colore en rouge violacé, réaction qu'il partage d'ailleurs avec ses homologues supérieurs et qui permet d'en déceler de très petites quantités.

Il se résinifie lorsqu'on le chauffe à 150 degrés avec de l'acide chlorhydrique étendu; il se produit un corps noirâtre, ayant l'odeur de l'aldéhyde crotonique; l'acide sulfurique le dissout sans altération, même à 100 degrés; l'eau et l'alcool ne l'attaquent pas à une température de 150-180 degrés.

Lorsqu'on le chauffe à 150 degrés avec de la potasse humectée d'un peu d'eau, il se décompose avec production d'acides formique et propionique (Demarçay).

Chauffé avec de la chaux vive, il perd de l'acide carbonique et fournit surtout à la distillation de l'acétone méthyléthylique (Pawlow).

L'acide azotique fumant le détruit complètement à chaud; à froid, il y a formation de combinaisons nitrées. Avec le permanganate de potassium, on observe la production de gaz carbonique et d'acide acétique. Les agents réducteurs, comme le zinc et l'acide chlorhydrique, l'amalgame de sodium, sont sans action; cependant il donne avec le brome un produit d'addition.

L'acide tétrique est un acide fort; ses sels s'obtiennent directement en saturant l'acide par une base libre ou par un carbonate; lorsqu'ils sont peu solubles ou insolubles, on peut les obtenir par double décomposition.

Le sel d'ammonium,  $C^{10}H^5(AzH^4)O^6$ , se prépare en dissolvant l'acide dans l'ammoniaque et en abandonnant la solution à l'évaporation spontanée. Il est en cristaux lamelleux, très solubles dans l'eau, mais non déliquescents. Chauffé graduellement, il perd de l'ammoniaque et de l'eau, puis donne à la distillation divers produits dont l'odeur rappelle celle des bases pyridiques (D.).

Le sel de potassium,  $C^{10}H^5KO^6$ , est en lamelles larges et minces, pouvant atteindre une assez grande longueur, lorsque l'évaporation est lente; autrement, ils se déposent en cristaux qui s'agglomèrent sous forme de choux-fleurs.

Le *sel de sodium*,  $C^{10}H^5NaO^6 + 3H^2O^2$ , est en petites lamelles enchevêtrées, très solubles dans l'eau, non déliquescentes, perdant leur eau de cristallisation à 100 degrés.

Le *sel de calcium*,  $C^{10}H^5CaO^6 + Aq$ , obtenu au moyen de la chaux éteinte et de l'acide libre, se dépose par une évaporation lente en prismes courts, brillants, mamelonnés, groupés concentriquement. Il est très soluble dans l'eau et ne perd son eau de cristallisation que vers 140 degrés. Chauffé avec de l'hydrate de chaux, il fournit de l'acétone méthyléthylique,  $C^2H^2O^2$  (P.).

Le *sel de baryum*,  $C^{10}H^5BaO^6 + Aq$ , se prépare en neutralisant à froid l'acide par l'eau de baryte; on sépare l'excès de base par le gaz carbonique et on évapore le soluté filtré, jusqu'à ce qu'il commence à se former des pellicules; la solution étant abandonnée à elle-même, ces derniers disparaissent, puis il se dépose de petits prismes, courts et brillants. Il est peu soluble dans l'eau froide et devient anhydre avec le temps. Ce sel anhydre s'obtient, du reste, lorsqu'on sature à chaud l'acide tétrique par l'eau de baryte. Il est alors en masses cristallines vitreuses, indistinctes, ou en longues aiguilles enchevêtrées, très solubles dans l'eau (B.).

Le *sel de magnésium*,  $C^{10}H^5MgO^6 + 5Aq$ , se produit lorsqu'on fait bouillir l'acide tétrique avec du carbonate de magnésium. La liqueur filtrée abandonne à l'évaporation lente des cristaux épais, bien définis, inaltérables à l'air, fort solubles dans l'eau. A 100 degrés, il perd deux molécules d'eau, et le dernier équivalent vers 140 degrés.

Le *sel de zinc*,  $C^{10}H^5ZnO^6 + Aq$ , peut se préparer par double décomposition, au moyen du sel de baryum et du sulfate de zinc. Il est assez soluble dans l'eau, qui l'abandonne à l'évaporation en croûtes cristallines très dures, ne perdant leur eau de cristallisation qu'au-dessus de 100 degrés.

Le *sel de cuivre*,  $C^{10}H^5CuO^6$ , s'obtient en ajoutant à une solution bouillante du sel d'ammonium une solution également bouillante de sulfate de cuivre. Poudre à peine soluble, d'un beau bleu-turquoise. Il paraît exister plusieurs sels de cuivre.

Un *sel de plomb* prend naissance lorsqu'on verse une solution de sel d'ammonium dans un soluté d'azotate de plomb. Il se fait d'abord un précipité qui se redissout par agitation et qui devient permanent en présence d'un excès de sel ammoniacal. C'est un corps amorphe, à peine soluble dans l'eau.

Le *perchlorure de fer* précipite en brun violacé le tétrate d'ammonium; la liqueur surnageante est d'un rouge vif.

Le *sel d'argent*,  $C^{10}H^5AgO^6$ , se prépare au moyen de solutions concentrées de sel d'ammonium et d'azotate d'argent. Il se dépose sous forme de cristaux plumeux.

En opérant sur des solutions plus étendues, on obtient des aiguilles incolores, d'une grande beauté, peu solubles dans l'eau, assez altérables à la lumière ou par la chaleur (D.).

### Dérivés chlorés et bromés.

Le perchlorure de phosphore attaque à froid l'acide tétrique, sans élévation notable de température, avec dégagement d'acide chlorhydrique. Il se fait un *chlorure tétrylique*, auquel Demarçay assigne la formule inacceptable  $C^8H^4Cl^3O^2$ . Il est probable qu'il prend naissance d'après l'équation suivante :



La formule  $C^{10}H^4Cl^3O^2$  exige 47 pour 100 de chlore ; Demarçay en a trouvé 50,5 pour 100 alors que la théorie exige 51 pour 100 pour  $C^8H^4Cl^3O^2$ .

Quoi qu'il en soit, ce chlorure est un liquide incolore, d'une densité de 1,471 à 10°,5, bouillant sans décomposition à 172 degrés ; il s'altère cependant à la suite de distillations répétées. Il est très stable, car l'eau et l'alcool à 150 degrés, la potasse aqueuse et l'ammoniaque à 100 degrés, ne l'attaquent pas ; la potasse alcoolique, à l'ébullition, ne le décompose qu'avec lenteur. Il se dissout dans l'acide sulfurique, qui prend une magnifique coloration violette, rappelant les couleurs d'aniline ; une affusion d'eau fait disparaître cette coloration. Avec l'acide azotique fumant, il y a dissolution ; l'eau précipite une huile épaisse, lourde, d'une odeur vive, sans doute un dérivé nitré (D.).

Il fixe immédiatement le chlore et le brome pour engendrer des produits d'addition.

Le *dérivé chloré*, sans doute  $C^{10}H^4Cl^4O^2$ , est en grandes lamelles pouvant atteindre plusieurs centimètres de longueur, fondant à 49 degrés. Il n'est pas altéré à froid par l'eau, l'alcool et les alcalis. Néanmoins, il s'altère avec le temps, même en vases clos, et devient liquide.

Le *dérivé bromé*, qui a probablement pour formule :



est moins stable que le précédent, car il s'altère rapidement. Lorsqu'il est pur, il est très bien cristallisé. Il fond à 66 degrés, en dégageant des vapeurs de brome et d'acide bromhydrique. Vers 80 degrés, l'alcool l'attaque vivement, avec formation d'un acide cristallisable, fusible à 97 degrés.

Lorsqu'on abandonne pendant longtemps à l'air, dans un matras d'essayeur, le chlorure tétrylique, il dégage lentement de l'acide chlorhydrique et se prend finalement en une masse cristalline, fusible à 98-99 degrés, bouillant un peu au-dessus de 200 degrés (D.).

D'après Pawlow, le perchlorure de phosphore en réagissant sur l'acide tétrique ne donne lieu à aucune élimination de carbone, soit à l'état d'oxyde de carbone, soit sous forme de gaz carbonique. Il se fait un mélange de plusieurs composés, bouillant de 169 à 185 degrés. Le produit principal, qui paraît avoir pour formule  $C^{10}H^5ClO^3.Cl^2$ , donne avec le chlore un produit d'addition.

Les parties les moins volatiles, abandonnées à l'air, fournissent des cristaux répondant à un acide bibasique dont l'analyse conduit à la formule  $C^{40}H^3ClO^6$ .

## II

## ACIDE ACÉTYLACRYLIQUE.

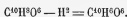
Équiv...  $C^{40}H^6O^6 = C^5H^3O^3(C^6H^4O^4)$ .

Atom...  $C^5H^6O^3 = CH^3.CO.CH : CH.CO^2H$ .

Lorsqu'on mélange en proportions équimoléculaires le carbonate de soude avec l'acide  $\beta$ -lévulique bromé,  $C^{40}H^7BrO^6$ , obtenu avec le lactone  $\alpha$ -angélique ou même le brome et l'acide lévulique, il se dégage lentement de l'acide carbonique; au bout de trois ou quatre jours, il reste une solution légèrement alcaline, qui renferme du bromure de sodium, de l'acide acétacrylique et de l'acide hydroxylévulique,  $C^{40}H^8O^6$  :



On a donc enlevé une molécule d'hydrogène à l'acide lévulique, qui est, comme on sait, l'acide acétopropionique :



L'acide acétacrylique, que l'éther enlève aisément à la liqueur acidifiée, cristallise en lamelles brillantes, fusibles à  $125^{\circ}$ - $125^{\circ},5$ ; il est peu soluble dans l'eau et dans le chloroforme, très soluble dans l'alcool et dans l'éther (Wolff).

Wolff a préparé les sels de calcium, de zinc et d'argent.

Cet acide donne avec la phénylhydrazine une combinaison qui cristallise en aiguilles jaunes. Avec le brome, il fournit un isomère de l'acide  $\beta$ -dibromolévulique, l'acide  $\alpha$ - $\beta$ -dibromolévulique,  $C^{40}H^6Br^2O^6$ , en atomes :



Ce dérivé dibromé cristallise dans un mélange de benzine et de sulfure de carbone en aiguilles incolores, brillantes, fusibles à  $108$  degrés, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine chaude, beaucoup moins dans l'eau et dans le sulfure de carbone. Il est décomposé par les solutions alcalines

• *Acide  $\omega$ -trichloracétacrylique.*

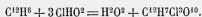
Équiv...  $C^{40}H^3Cl^3O^6 = C^{10}H^3Cl^3(O^2)(O^4)$ .

Atom...  $C^5H^3Cl^3O^3 = CCl^3.CO.C^2H^2.CO^2H$ .

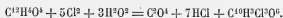
Syn. — *Acide trichlorophénomalique de Carius.*

Il a été découvert en 1866 par Carius en faisant réagir l'acide hypochloreux sur la benzine ou encore en attaquant cette dernière par un mélange d'acide sulfurique étendu et de chlorate de potassium.

Carius le considérait comme un produit d'addition chloré dérivant d'un acide  $C^{12}H^{10}O^{10}$ , homologue supérieur de l'acide malique :



Kékulé et Otto Strecker ont démontré que cet acide a pour formule  $C^{10}H^3Cl^3O^6$  et qu'il constitue un acide trichloracétylacrylique. Ils ont fait voir, en outre, qu'on peut remplacer la benzine par le quinson,  $C^{12}H^4O^4$ , qui donne un rendement de 16 pour 100. La réaction a sans doute lieu après une équation analogue à la suivante :



Pour préparer l'acide trichloracétylacrylique, Carius introduit dans des fioles un mélange refroidi, formé de 1200 grammes d'acide sulfurique, 600 grammes d'eau et 75 à 80 grammes de benzine, environ 150 grammes de chlorate de potassium pur. Il faut introduire le sel par très petites quantités, afin que la température ne s'élève pas au-dessus de 30 degrés et que chaque portion soit dissoute, avant d'en ajouter à nouveau, ce qui exige trois ou quatre jours. On élève alors la température jusqu'à 60-70 degrés pour achever la dissolution, l'expérience étant terminée lorsque la liqueur a pris une teinte rougeâtre. On ajoute à ce moment 600 grammes d'eau environ pour éviter le dépôt de sulfate acide de potassium.

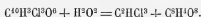
L'acide trichloré se trouve en grande partie dans la liqueur acide, une petite quantité étant dissoute dans la benzine qui surnage. On décante cette dernière, on évapore à sec, on reprend le résidu par l'eau bouillante et on agite la solution refroidie avec de l'éther qui enlève l'acide organique. D'autre part, on agite la solution aqueuse avec de l'éther, qui dissout en même temps un peu d'acide sulfurique et d'acide oxalique; on chasse l'éther, on reprend par l'eau, on précipite par le chlorure de baryum et on agite de nouveau avec l'éther.

Celui-ci, à l'évaporation, laisse une masse visqueuse, qu'on ajoute à la première, et qui abandonnée dans le vide, finit par se prendre en une masse cristalline. On achève la purification par des cristallisations dans l'eau.

L'acide trichloracétylacrylique cristallise en petites lamelles soyeuses, fusibles à 131-132 degrés (C.); l'eau chaude l'abandonne en lamelles très minces, tandis que la benzine, l'alcool et l'éther fournissent des cristaux tabulaires plus épais, appartenant au système du prisme rhomboïdal oblique. Après fusion, sa densité est de 1,5 environ. Maintenu en fusion, il émet lentement des vapeurs qui se condensent en cristaux aiguillés; chauffé plus fort, il donne des vapeurs blanches, acides, en même temps que des vapeurs aqueuses; enfin, chauffé brusquement, vers 180 degrés, il bout et laisse un résidu charbonneux. Il est peu soluble dans l'eau froide, et la solution aqueuse se colore en rose au contact de l'air; il est très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine bouillante.

Chauffé avec de l'eau de baryte, il se dédouble en chloroforme et en acide

fumarique,  $C^8H^4O^8$ , que Carius avait pris pour un nouvel acide, l'acide phénakonique,  $C^{12}H^6O^8$  :

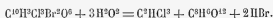


Il est facile de constater la production du chloroforme, et même de l'isoler.

Toutefois, le sel de baryum, qui est le produit principal de la réaction, n'est pas le fumarate, mais le maléate de baryum. Quant à l'acide mis en liberté, c'est tantôt l'acide maléique, tantôt l'acide fumarique, suivant les conditions de l'expérience.

L'acide trichloracétylacrylique devrait donner successivement par réduction l'acide lévulique ou acétylpropionique,  $C^{10}H^8O^6$ , l'acide  $\beta$ -oxyvalérianique normal,  $C^{10}H^{10}O^6$ , et l'acide valérianique normal; la formation facile du chloroforme ne permet guère que la production de l'acide succinique (K. et S.). C'est d'ailleurs ce dernier composé qui prend naissance lorsqu'on le soumet à l'action des réducteurs énergiques, comme l'acide iodhydrique concentré, le mélange d'étain d'acide chlorhydrique (C.).

Il fixe directement une molécule de brome pour engendrer un produit d'addition,  $C^{10}H^3Cl^3Br^2O^6$ , corps insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, fusible à  $97^{\circ},5$ , se sublimant lentement à la température du bain-marie, et que les alcalis dédoublent en chloroforme, acide tartrique inactif et acide bromhydrique (K. et S.) :



Avec les oxydants, comme l'acide azotique ou un mélange d'acide sulfurique étendu et de chlorure de potassium, on obtient de l'acide oxalique (C.).

#### *Acide acétyltrichlorophénomalique.*

Équiv...  $C^4H^2O^2(C^{10}H^3Cl^3O^6)$ .

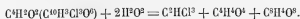
Atom...  $C^7H^5Cl^3O^4 = \begin{array}{c} CH.C(CCl^3)O.C^2H^2O \\ || \\ CH.CO > O. \end{array}$

Syn. — *Acide acétyltrichloracétylacrylique.*

Obtenu par Anschütz en chauffant à 100 degrés une dissolution d'acide trichlorophénomalique dans l'anhydride acétique.

En distillant dans le vide l'excès du dissolvant, il reste un résidu qui cristallise dans l'alcool aqueux en prismes incolores, fusibles à 86 degrés, solubles dans l'éther, la benzine et le chloroforme.

Il n'est pas altéré par l'eau bouillante, tandis que l'eau de baryte le scinde en chloroforme, acides acétique et maléique :



## III

## ACIDE HYDROPYROMÉCONIQUE.

Équiv...  $C^{10}H^6O^6$ .Atom...  $C^5H^3O^3$ .

Le *dérivé nitrosé*,  $C^{10}H^5(AzO^2)O^6$ , se forme lorsqu'on traite par les réducteurs, comme l'acide sulfureux, l'acide nitrosodipyroméconique,  $C^{10}H^5(AzO^2)O^6 + C^{10}H^4O^6$ . On obtient, suivant Ost, une combinaison double d'acide pyroméconique et d'acide nitrosohydropyroméconique :



Ce composé, bouilli avec du chloroforme, abandonne de l'acide pyroméconique qui reste en solution, tandis que le dérivé nitrosé reste à l'état insoluble. Le même dédoublement s'opère à 120 degrés : l'acide pyroméconique se volatilise.

Ce dérivé nitrosé, *acide oxyypyromécazonique* de Ost, cristallise dans l'eau en aiguilles incolores, renfermant une molécule d'eau, ou en prismes courts, anhydres, rarement en aiguilles volumineuses, ayant pour formule :



Ost ne le considère pas comme un dérivé nitrosé, par la raison qu'il n'est pas attaqué par l'hydrogène naissant et qu'il ne se colore pas au contact du phénol et de l'acide sulfurique. Il donne avec le chlorure ferrique une coloration violette très intense ; les alcalis le détruisent rapidement et il réduit à froid le nitrate d'argent ; au contact de l'oxygène, il donne des précipités bleus, très instables ; avec l'acide pyroméconique, il reproduit le composé double dont il dérive ; avec l'acide chlorhydrique concentré, il forme un chlorhydrate,  $C^{10}H^5AzO^2HCl$ , qui se dédouble immédiatement au contact de l'eau. Enfin, traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, il perd deux équivalents d'oxygène et se convertit en *acide pyromécazonique*,  $C^{10}H^5AzO^6$ , que l'acide chlorhydrique transforme en un chlorhydrate :



cristallisant en petites aiguilles incolores, décomposables par l'eau (Ost).

## BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES  $C^{10}H^6O^6$ .

ANSCHÜTZ. — Acide acétyltrichlorophénomalique. *Soc. chim.* [3], VI, 87.

CARIUS. — Synthèses de quelques corps organiques par l'acide chloreux. *Soc. chim.*, VIII, 54.

CARIUS. — Acide trichlorophénomalique. *Soc. chim.*, IX, 149.

DEMARÇAY. — Sur les acides tétrique et oxytétrique et leurs homologues. *Ann. chim. et phys.* [5], XX, 433.

— Acide tétrique. *Soc. chim.*, XXXIII, 520.

KÉKULÉ et STRECKER. — Sur la constitution de l'acide trichlorophénomalique et de la benzine. *Soc. chim.*, XLIV, 43.

OST. — Acide oxyropyromécazonique. *Soc. chim.*, XXXIII, 484.

PAWLOW. — Nouveau procédé de préparation de l'acide tétrique. *Soc. chim.*, XI, 187.

— Action de la chaux et du perchlorure de phosphore sur l'acide tétrique. *Soc. chim.*, XLV, 181.

WOLFF. — Sur l'acide bromolévulique et l'acide acétylacrylique qui en dérive. *Soc. chim.*, XLVIII, 277.

---



## III

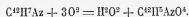
ACIDES  $C^{12}H^8O^6$ .

## I

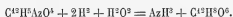
## ACIDE OXYSORBIQUE.

Équiv...  $C^{12}H^8O^6$ .  
 Atom...  $C^6H^8O^3$ .

Oxydée par le permanganate de potassium, la picoline- $\alpha$ , retirée du goudron de houille, se transforme en *acide picolinique*,  $C^{12}H^5AzO^4$ :



Lorsqu'on traite cet acide carbopyridique par l'amalgame de sodium, il se dégage de l'ammoniaque et on obtient un acide non azoté qui répond à la formule d'un acide oxysorbique :



Pour le préparer, Weidel traite le picolinate sodique par l'amalgame de sodium, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque; on concentre la liqueur dans un courant d'acide carbonique, on la sature de ce gaz qui se combine à la soude. Après évaporation, on épuise le résidu par l'alcool et on précipite par le sous-acétate de plomb. En décomposant le sel plombique par l'hydrogène sulfuré, on obtient un liquide sirupeux, qui laisse déposer à la longue des aiguilles très déliquescentes.

L'acide oxysorbique est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, encore moins dans l'alcool.

Sa solution aqueuse précipite l'acétate de plomb et réduit les sels d'argent, ainsi que la liqueur de Fehling. Il fond vers 85 degrés. Chauffé sur une lame de platine, il répand une odeur de papier brûlé.

Ses sels sont amorphes et ordinairement très solubles, parfois déliquescents.

Le *sel de calcium*,  $C^{12}H^7CaO^6$ , se prépare en saturant l'acide libre par le carbonate de sodium; en concentrant la solution, l'alcool fournit un précipité pulvérulent.

Les *sels de baryum et de cadmium* se préparent de la même manière et possèdent des caractères analogues (W.).

## II

## ACIDE ÉTHYLÈNE-ACÉTYLACÉTIQUE.



SYN. — *Acide acétyltriméthylène-carbonique.*

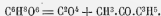
L'éther éthylique a été préparé par Perkin jeune, en ajoutant 38 grammes de bromure d'éthylène dans un mélange refroidi de 26 grammes d'éther acétylacétique et de 5 grammes de sodium dissous dans l'alcool absolu. Après un chauffage de huit heures au bain-marie, séparation du bromure de sodium et distillation de l'alcool, il reste un liquide huileux qu'on chauffe au réfrigérant ascendant à 100 degrés, pendant dix à douze heures, avec 5 grammes de sodium dissous dans l'alcool absolu. On chasse l'alcool, on ajoute de l'eau, et l'huile qui se sépare, épuisée par l'éther, est soumise au fractionnement, après avoir été séchée au préalable sur du carbonate de potassium. Un peu au-dessous de 200 degrés, il passe un liquide incolore, bouillant à 193-195 degrés; c'est l'éther acétyltriméthylène-carbonique.

Pour le saponifier, on le laisse pendant plusieurs jours au contact d'une solution assez concentrée de potasse alcoolique; on étend d'eau, on lave à l'éther et on acidule avec l'acide sulfurique. L'éther enlève l'acide libre sous forme d'une huile qu'on abandonne dans le vide sec.

Liquide huileux, que la chaleur vers 200 degrés, ou mieux l'acide sulfurique, dédouble en acide carbonique et en acétyltriméthylène,  $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{O}^3$  :



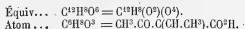
en atomes :



Le sel d'argent,  $\text{C}^{12}\text{H}^7\text{AgO}^6$ , est un précipité, assez soluble dans l'eau.

## III

## ACIDE ÉTHYLIDÈNE-ACÉTYLACÉTIQUE.



SYN. — *Acide acétaldéhydénacétique.*

L'éther acétylacétique s'unit aisément aux aldéhydes avec élimination d'eau.

Lorsqu'on mélange des quantités équimoléculaires d'aldéhyde ordinaire et d'éther acétylacétique, en refroidissant à la glace, et qu'on sature de gaz chlorhydrique, une affusion d'eau sépare, après vingt-quatre heures, un liquide huileux

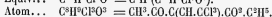
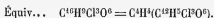
qu'on lave d'abord à l'eau, puis à la soude. On le dessèche sur le chlorure de calcium et on le distille, de manière à recueillir ce qui passe de 205 à 220 degrés. Le produit principal, qui passe à 209-213 degrés, est un liquide huileux, doué d'une odeur éthérée et piquante, analogue à celle des dérivés crotoniques. C'est l'éther acétaldéhydénacétique,  $C^4H^4(C^{12}H^8O^6)$ , en atomes :



Il bout à 210-212 degrés. Il est insoluble dans l'eau ; sa densité est de 1,0225 à 15 degrés.

Il se combine au brome pour donner un produit d'addition,  $C^{16}H^{12}Br^2O^6$ , liquide huileux légèrement jaunâtre, non distillable. En faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution alcaline de ce produit, et en reprenant par l'éther, on obtient une masse sirupeuse, à réaction très acide, que Claisen considère comme l'acide correspondant.

*Éther trichloréthylidène-acétylacétique.*

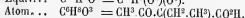
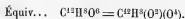


Il prend naissance lorsqu'on chauffe à 150 degrés un mélange de chloral, d'acéto-acétate d'éthyle et d'anhydride acétique.

Huile épaisse, qu'on ne peut distiller que dans le vide, ayant pour densité 1,342 à 15 degrés (Claisen et Matthews).

#### IV

##### ACIDE PENTIQUE.

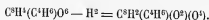


*Syn. — Acide éthylsuccinylsuccinique de Wedel.*

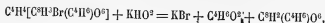
##### FORMATION. — PRÉPARATION.

Il a été découvert par Demarçay en 1880.

Il dérive de l'acide éthylacétylacétique,  $C^8H^4(C^4H^6)O^6$ , par perte d'une molécule d'hydrogène :



On opère cette transformation en passant par le dérivé monobromé de l'éther éthylque correspondant, corps qu'on décompose ensuite par la potasse alcoolique :



on encore, simplement, en chauffant à 100 degrés, ce qui donne de l'éther bromhydrique :



Demarçay prépare l'acide pentique avec l'éther acétyléthylacétique en suivant exactement la même marche que pour l'acide tétrique. On le purifie par cristallisation dans le chloroforme bouillant, qui laisse de côté l'acide oxypentique.

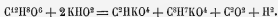
Wedel opère plus simplement : il ajoute une molécule de brome à l'éther acétyléthylacétique dissous dans l'éther anhydre, ce qui fournit du premier coup le *dérivé monobromé*  $C^4H^4(C^{12}H^9BrO^6)$ .

C'est un liquide brun, à odeur irritante, peu stable, ayant pour densité 1,354. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, donnant une coloration violette avec le perchlorure de fer. Dans sa préparation, il est important d'employer des quantités équimoléculaires, car, en présence d'un excès de brome, il y a formation de dérivés plus bromés. Abandonné à la longue, il s'altère avec formation d'éther bromhydrique et d'acide pentique. On réalise pratiquement ce dédoublement en le chauffant à 100 degrés (Wedel).

#### PROPRIÉTÉS. — SELS.

L'acide pentique cristallise dans l'eau chaude en fines aiguilles feutrées qui appartiennent au système orthorhombique ; il fond à 120°,5 (W.), à 128 degrés (D.) ; à une température plus élevée, il se comporte comme son homologue inférieur. Il se sublime en fines aiguilles sous des verres de montre. Il est assez soluble dans l'eau froide, beaucoup dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, le chloroforme bouillant ; à froid, ce dernier n'en retient que fort peu.

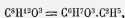
C'est un acide fort, qui colore en rouge violacé le perchlorure de fer. L'eau, l'alcool, même à 180 degrés, l'acide sulfurique à 100 degrés n'ont pas d'action sur lui. Une lessive concentrée de potasse caustique le décompose avec formation d'acides butyrique et formique (D.). Bien que, suivant Demarçay, la réaction soit très nette, il doit se former un corps complémentaire, peut-être de l'oxyde de carbone :



Avec l'acide azotique fumant, il y a production de produits nitrés, cristallisés.

Il fixe le brome avec facilité, d'où résulte un liquide huileux, limpide, incolore, très altérable, qui se décompose lentement au contact de l'eau, avec production d'une coloration noirâtre.

Traité par l'alcool et le gaz chlorhydrique, il donne naissance à un éther éthylique,  $C^4H^4(C^{12}H^8O^6)$ , en atomes :



liquide incolore, à odeur aromatique (W.).

Il se comporte avec le perchlorure de phosphore comme l'acide tétrique : il

se forme un *chlorure pentylique*, sans doute  $C^{12}H^6Cl^2O^2$ , qui bout, en s'altérant légèrement, à 189-191 degrés. Ce dérivé, qui est assez stable, s'unit au chlore et au brome pour engendrer des composés cristallisés. Abandonné pendant une année dans un tube ouvert, il se transforme en un liquide acide, sans doute par hydratation (D.).

Wedel double la formule de l'acide pentique et le considère comme un acide éthylsuccinylsuccinique, ayant pour formule  $C^{24}H^{16}O^{12}$ .

Le *sel d'ammonium*,  $C^{12}H^4(AzH^3)O^6$ , est sous forme de courtes aiguilles incolores, anhydres, fondant vers 80 degrés en perdant de leur poids (W.).

Le *sel de potassium*,  $C^{12}H^7KO^6 + H^2O^2$ , est en cristaux très solubles dans l'eau.

Le *sel de sodium*,  $C^{12}H^7NaO^6 + H^2O^2$ , est une masse cristalline, déliquescente.

Le *sel de calcium*,  $C^{12}H^7CaO^6 + Aq$ , se dépose en petits cristaux, très solubles dans l'eau, formés d'aiguilles microscopiques, parfois agglomérées autour d'un centre commun. Il ne perd son équivalent d'eau de cristallisation que vers 140 degrés (D.).

Le *sel de baryum*,  $C^{12}H^7BaO^6 + H^2O^2$ , est très soluble dans l'eau et cristallise en aiguilles (W.).

Demarçay l'a obtenu à l'état anhydre, ayant l'aspect de masses blanches, formées d'aiguilles microscopiques, très solubles dans l'eau.

Le *sel de magnésium*,  $C^{12}H^7MgO^6 + 5 Aq$ , est en poudre cristalline.

Le *sel de zinc*,  $C^{12}H^7ZnO^6 + 5 Aq$ , cristallise également en prismes avec cinq équivalents d'eau.

Le *sel de manganèse*,  $C^{12}H^7MnO^6 + 2 H^2O^2$ , est en beaux cristaux d'une couleur rose.

Le *sel de plomb*, peu soluble, cristallise en longs prismes anhydres.

Le *sel de cuivre* n'a pas été obtenu, car l'oxyde cuivrique est ramené à l'état d'oxydure.

L'acide pentique ne paraît pas susceptible de donner naissance à des sels acides (W.).

## BIBLIOGRAPHIE

### DES ACIDES $C^{12}H^{10}O^6$ .

CLAISEN. — Action de l'aldéhyde sur l'éther acétylacétique et l'éther-malonique. *Soc. chim.*, XXXVI, 357.

CLAISEN et MATTHEWS. — Condensation de l'acéto-acétate d'éthyle avec les aldéhydes. *Soc. chim.*, XVI, 473.

DEMARÇAY. — Acide pentique. *Ann. chim. et phys.* [5], XX, 465.

PERKIN (JUN). — Action du bromure d'éthylène sur l'éther acéto-acétique. *Soc. chim.*, XLIII, 31.

— Dérivés du triméthylène. *Soc. chim.*, XLIV, 538.

WEDEL. — Dérivés de l'éther acéto-acétique. *Soc. chim.*, XLI, 181.

WEIDEL. — Recherches sur les dérivés du goudron animal: acide oxysorbique. *Soc. chim.*, XXXIV, 381.

## IV

ACIDES  $C^{14}H^{10}O^6$ .

## I

## ACIDE HEXIQUE.

Equiv...  $C^{14}H^{10}O^6 = C^{14}H^{10}(O^2)(O^4)$ .

Atom...  $C^7H^{10}O^3$ .

Il a été préparé par Demarçay en prenant pour point de départ l'éther propyldiacétique :



On opère comme pour les acides tétrique et pentique. On le purifie en le faisant cristalliser dans l'eau bouillante.

Il est sous forme de larges lames entrelacées, d'un bel éclat satiné, fusibles à 126 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, et même dans l'eau chaude ; il se dissout aisément dans le chloroforme, l'alcool et l'éther, surtout dans ces deux derniers véhicules.

Ses propriétés sont analogues à celles de ses homologues inférieurs.

La potasse fondante donne du valérianate et du formiate de potassium.

Avec le perchlorure de phosphore, on obtient un chlorure liquide, probablement  $C^{14}H^8Cl^2O^3$ , qui ne peut être distillé sans décomposition (D.).

## II

## ACIDE ISOHEXIQUE.

Équiv...  $C^{14}H^{10}\tilde{O}^6 = C^{14}H^{10}(O^2)(O^4)$ .

Atom...  $C^7H^{10}O^3$ .

Obtenu par Demarçay au moyen de l'éther isopropyldiacétique. On le purifie par cristallisation soit dans l'eau, soit dans le chloroforme.

Il se dépose d'une solution aqueuse bouillante, par le refroidissement, en lamelles minces, allongées, légèrement nacrées ; l'éther l'abandonne à l'évaporation spontanée en magnifiques cristaux orthorombiques, pouvant atteindre plusieurs centimètres de longueur, mais facilement altérables, même en vase clos : ils tombent alors en bouillie et on observe la formation des acides formique et valérianique. La potasse concentrée, à chaud, produit immédiatement la même transformation.

Il fond à 124 degrés et se colore en rouge violacé par le perchlorure de fer. L'acide azotique et les lessives alcalines l'attaquent à la manière de ses homologues inférieurs.

Le *sel de baryum*,  $C^{44}H^9BaO^6 + 4H^2O^2$ , se dépose, à l'évaporation lente, en lamelles longues, étroites, fragiles et transparentes (D.).

Le *chlorure isohexylique*,  $C^{44}H^8Cl^2O^3$ , obtenu au moyen du perchlorure de phosphore, est un liquide huileux, incolore, à odeur faible.

Il donne avec le brome une combinaison incristallisable dans l'alcool, fusible à 96 degrés (D.).

### III

#### ACIDE ALLYLACÉTYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{44}H^{10}O^6 = C^8H^5(C^6H^5)O^6$ .

Atom...  $C^7H^{10}O^3 = CH^3.CO.CH(C^3H^5).CO^2H$ .

L'éther éthylique correspondant,  $C^8H^4(C^{14}H^{10}O^6)$ , en atomes :



a été obtenu par Zeidler en faisant réagir l'iodure d'allyle sur l'éther sodacétique. Hofmann (O.) a vu qu'il se forme, en même temps que l'éther diallylacétylacétique, lorsqu'on fait réagir, en présence du zinc, un mélange d'iodure d'allyle et d'éther acétylacétique.

C. Wolff le prépare en dissolvant une molécule de sodium dans l'alcool absolu, puis en ajoutant des quantités équimoléculaires d'iodure ou de bromure d'allyle et d'éther acétylacétique; il se forme de l'iodure ou du bromure de sodium, ainsi que du diallylacéto-acétate d'éthyle, en présence d'un excès d'éther allyliodhydrique.

Cet éther, ainsi préparé, est un liquide huileux, limpide, ayant pour densité 0,982 à 20 degrés; il bout à 206 degrés.

La potasse alcoolique le saponifie avec formation d'*allylacétone*,  $C^{10}H^8O^2$ , en atomes :



huile incolore, légère, bouillant à 120 degrés, donnant à l'oxydation les acides carbonique, acétique et oxalique (Z.).

Chauffé avec de l'éthylate de sodium, il fournit de l'*allylacétate* d'éthyle,  $C^4H^4(C^{10}H^8O^4)$ , en atomes :



liquide bouillant à 142-144 degrés (Z.).

Enfin, l'amalgame de sodium le convertit en acide  $\alpha$ -allyl- $\beta$ -oxybutyrique  $C^8H^7(C^6H^5)O^6$ .

## IV

## ACIDE OXYMÉSITÉNE-CARBONIQUE.

Équiv...  $C^{14}H^{10}O^6 = C^{14}H^8(H^2O^2)(O^4)$ .

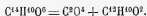
Atom...  $C^7H^{10}O^3 = CH^3.C(OH):CH.C(CH^3):CH.CO^2H(?)$ .

L'anhydride de cet acide prend naissance lorsqu'on chauffe au-dessus de 200 degrés l'anhydride de l'acide oxymésiténe-dicarbonique,  $C^{16}H^{10}O^{10}$ , ou encore le même corps à 160-170 degrés avec de l'acide sulfurique :



Cet anhydride est si avide d'eau qu'il devient acide par la seule action de ce liquide et que l'eau de baryte, à chaud, le transforme immédiatement dans l'acide correspondant; acidulée par l'acide chlorhydrique, la solution abandonne à l'éther un acide lourd, huileux, qu'il est difficile d'obtenir pur, car il se transforme partiellement en lactone lorsqu'on cherche à le dessécher, même à froid, sous la cloche sulfurique.

Les oxymésiténe-carbonates sont amorphes et, en général, fort solubles. Leurs solutions aqueuses se dédoublent en carbonates et oxyde de mésityle,  $C^{12}H^{10}O^2$  :



Les sels de calcium et de baryum sont sirupeux, caustiques. Desséchés dans le vide, ils donnent une masse cassante, soluble dans l'eau et dans l'alcool (Hantzsch).

*Anhydride oxymésiténe-carbonique.*

Équiv...  $C^{14}H^8O^4$ .

Atom...  $C^7H^8O^2 = CH^3.C \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{---} \end{array} CH.C(CH^3):CH.CO$ .

SYN. — *Mésiténe-lactone.*

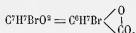
Hantzsch le prépare en chauffant à 160-170 degrés 1 partie d'anhydride  $C^{16}H^{10}O^8$ , avec 2 parties d'acide sulfurique, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique; on étend d'eau le produit de la réaction et on agite avec de l'éther.

Il cristallise en lamelles brillantes, soyeuses, fusibles à 51 degrés, bouillant à 245 degrés. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, peu soluble dans le sulfure de carbone. Bien qu'il se transforme facilement en acide oxymésiténe-carbonique par la seule action de l'eau, il est soluble vis-à-vis des alcools;



l'eau de baryte opère rapidement à chaud cette transformation, qui est plus difficile avec les carbonates alcalins (H.).

Sa solution sulfocarbonique est immédiatement attaquée par le brome, avec formation d'un produit de substitution monobromé,  $C^{14}H^7BrO^4$ , en atomes :



Ce dérivé, peu soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool, cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles plumées, fusibles à 105 degrés (H.).

## V

### ACIDE TRIMÉTHYLENACÉTYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{14}H^{10}O^6 = C^8H^5(C^6H^6)O^6$ .

Atom...  $C^7H^{10}O^3 = CH^3 \begin{array}{l} \diagup CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{array} C \begin{array}{l} \diagup CO.CH^3 \\ | \\ CO^2H. \end{array}$

SYN. — *Acide acétotétraméthylène-carbonique.*

En réagissant sur l'éther acétylacétique sodé, le bromure de triméthylène donne naissance à un éther qui n'est pas, suivant Perkin, un dérivé allylique, mais bien un dérivé du tétraméthylène, l'acide acétotétraméthylène-carbonique.

On chauffe au bain-marie le bromure de triméthylène avec un mélange formé d'éther acétylacétique et deux molécules de sodium dissous dans l'alcool absolu ; la réaction terminée, on reprend par l'éther, on lave la solution étherée, on la dessèche et on la distille, de manière à recueillir ce qui passe à 223-225 degrés. Pour saponifier cet éther, on le fait bouillir pendant quelques minutes avec une solution concentrée d'éthylate de sodium.

L'acide libre est en cristaux peu solubles dans l'eau froide. La potasse alcoolique est sans action sur lui, même à 150 degrés ; l'acide sulfurique le dédouble en acide carbonique et en acétotétraméthylène,  $C^{12}H^{10}O^3$ , en atomes :

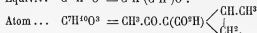


À la distillation sèche, le même dédoublement se manifeste : il se dégage de l'acide carbonique et on obtient un liquide volatil, à odeur camphrée, bouillant à 109-110 degrés. La décomposition commence à partir de 130 degrés (P.).

L'acétotétraméthylène ne se combine pas aux bisulfites alcalins, et l'acétotétraméthylène-carbonate d'éthyle ne s'unit pas à la phénylhydrazine (P.).

## VI

### ACIDE PROPYLENACÉTYLACÉTIQUE.



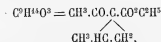
SYN. — *Acide acétométhyltriméthylène-carbonique.*

On chauffe pendant deux jours à 100 degrés, en vases clos, un mélange formé de 26 grammes d'acétoacétate d'éthyle, 40 grammes de bromure de propylène et 4<sup>gr</sup>,36 de sodium dissous dans l'alcool absolu. On reprend par l'eau le produit de la réaction et on épuise par l'éther. A l'évaporation, il reste un liquide qu'on soumet à la distillation fractionnée, de manière à recueillir ce qui passe entre 210 et 215 degrés; on le saponifie par la potasse alcoolique, au bain-marie; on neutralise par l'acide sulfurique, on évapore à sec et on reprend par l'éther.

L'acide libre, ainsi préparé, est un liquide épais, à peine coloré, huileux, stable en présence des alcalis, dégageant aisément de l'acide carbonique sous l'influence de la chaleur ou des acides étendus.

Le sel d'argent,  $\text{C}^{14}\text{H}^9\text{AgO}^6$ , est une poudre amorphe, blanche, fort peu soluble dans l'eau.

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{14}H^{10}O^6)$ , en atomes:



est un liquide huileux, à odeur faible, bouillant à 210-215 degrés sous la pression de 0<sup>m</sup>.72.

## RÉFÉRENCES

DES ACIDES  $C^{14}H^{10}O^6$ .

- DEMARÇAY. — Acides hexique et isohexique. *Ann. chim. et phys.* [5], XX, 468.  
HANTZSCH. — Sur les produits de condensation de l'acéto-acétate d'éthyle. *Soc. chim.*, XLII, 502.  
HOFMANN. — Éthers allyl et diallylacétique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCI, 77.  
PERKIN (JUX). — Action du bromure de triméthylène sur les éthers acétylacétiques. *Soc. chim.*, XL, 46; XLII, 25; XLVI, 834.  
— Dérivés du triméthylène. *Soc. chim.*, XLIV, 538.  
WOLFF (C.). — Sur l'éther diallylaoacétique et sur ses dérivés. *Soc. chim.*, XXX, 256.  
ZEIDLER. — Recherches sur les dérivés de l'éther sodacétique. *Soc. chim.*, XXIII, 73.  
— Sur l'éther allylaoacétique. *Soc. chim.*, XXV, 299.

## V

ACIDES  $C^{16}H^{12}O^6$ .

## I

## ACIDE HEPTIQUE.

Équiv...  $C^{16}H^{12}O^6 = C^{16}H^{12}(O^2)(O^4)$ .Atom...  $C^8H^{12}O^3$ .

Obtenu par Demarçay au moyen de l'éther acétylisobutylacétique bromé et d'une solution alcoolique de potasse. On le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante, dans laquelle il est assez soluble, tandis qu'il est fort peu soluble dans l'eau froide; il se dissout facilement dans l'éther, l'alcool et le chloroforme. Sa solution aqueuse bouillante l'abandonne, par le refroidissement, en longues aiguilles aplaties, nacrées, rappelant celles de l'acide benzoïque. Il fond à 150-151 degrés et se colore en rouge violacé par le perchlorure de fer.

Traité par la potasse, l'acide heptique se dédouble avec formation d'acides formique et caproïque (D.).

Le *sel de baryum*,  $C^8H^{12}BaO^6 + 5Aq$ , se dépose en masses paraissant amorphes, mais en réalité formées d'aiguilles microscopiques, blanches, abes-toïdes. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool chaud.

L'acide heptique fournit avec le perchlorure de phosphore un chlorure très stable, qui ne peut être distillé sans décomposition.

## II

## ACIDE DIALLYLOXALIQUE.

Équiv...  $C^{16}H^{12}O^6 = C^4(H^2O^2)(C^8H^8)^2O^4$ .Atom...  $C^8H^{12}O^3 = OH.C(C^2H^2)^2CO^2H$ .Syn. — *Acide diallylglycollique*.

L'éther éthylique correspondant a été préparé par Saytzew, Paterno et Spica en attaquant l'oxalate d'éthyle par un mélange d'iodure d'allyle et de zinc granulé; on prend une molécule d'éther pour quatre molécules d'iodure, on ajoute de l'eau et on distille, de manière à recueillir ce qui passe vers 210 degrés. Schatzky traite le produit de la réaction par l'acide sulfurique dilué et distille au bain de sable; on saponifie ensuite l'éther à la manière ordinaire.

L'acide diallyloxalique cristallise en aiguilles qui fondent à 47 degrés (Schatzky), à 48°,5 (Saytzew); il ne peut être distillé sans décomposition. Il est

peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. A l'oxydation, il fournit un peu d'acide carbonique et une matière résineuse (S.); avec le permanganate, il y a production d'acide formique. Il fixe directement deux molécules de brome pour former de l'*acide tétrabromodipropyloxalique*. Sa solution aqueuse, saturée de gaz chlorhydrique, engendre de l'acide *dichlorodipropyloxalique*,  $C^{16}H^{14}Cl^2O^6$ . Le trichlorure de phosphore donne un produit qui régénère sous l'influence de l'eau l'acide diallyloxalique.

Les sels, pour la plupart cristallins et solubles dans l'eau, ont été étudiés par Saytzev et par Schatzky.

Le *sel d'ammonium* est une masse cristalline, hygroscopique, très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de potassium* est sous forme d'un sirop incristallisable.

Le *sel sodique*,  $C^{16}H^{14}NaO^6 + H^2O^2$ , est en longues aiguilles hygroscopiques, très solubles.

Le *sel de lithium*,  $C^{16}H^{14}LiO^6 + Aq$ , se dépose en nappes cristallines. 100 parties d'eau dissolvent 61,35 parties d'acide anhydre à la température de 23 degrés. 100 parties d'alcool n'en prennent que 8,51 à 17°,5 (Schatzky).

Le *sel de baryum*,  $C^{16}H^{14}BaO^6$ , cristallise en longues aiguilles anhydres. 100 parties d'eau à 17 degrés en dissolvent 7,51 parties.

Le *sel de calcium*,  $C^{16}H^{14}CaO^6 + H^2O^2$ , est formé de croûtes cristallines, solubles dans 5,53 parties d'eau à 21°,5, et dans 14,9 parties à 19 degrés.

Le *sel de magnésium*,  $C^{16}H^{14}MgO^6$ , est en mamelons porcelanés. 100 parties d'eau en prennent 23,3 parties à 20 degrés.

Le *sel de zinc*,  $C^{16}H^{14}ZnO^6 + 2 Aq$ , est en croûtes cristallines, peu solubles dans l'alcool, car 100 parties d'alcool n'en prennent que 0,43 à 20 degrés.

Le *sel de cadmium*,  $C^{16}H^{14}CdO^6 + Aq$ , cristallise en aiguilles microscopiques. 100 parties d'eau en dissolvent 16,73 à 22 degrés, et 100 parties d'alcool en prennent jusqu'à 21,12 parties à 21 degrés.

Le *sel de plomb*,  $C^{16}H^{14}PbO^6 + H^2O^2$ , se dépose en cristaux, fusibles à 93-94 degrés. 100 parties d'eau à 21 degrés exigent 3,56 de sel anhydre pour la saturation, tandis que 100 parties d'alcool en prennent 10,54 parties à 22 degrés.

Le *sel de cuivre*,  $C^{16}H^{14}CuO^6$ , forme des croûtes cristallines, d'un vert sale. L'eau en dissout 1,59 pour 100 à 21 degrés, et l'alcool 12,05 à 22 degrés.

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{16}H^{12}O^6)$ , bout à 213°,6 (corr.); sa densité est de 0,9873 à zéro, et de 0,9718 à 18 degrés (Saytzev). Il fixe directement deux molécules de brome pour engendrer un liquide épais, jaunâtre, incristallisable, ayant pour formule  $C^4H^4(C^{16}H^{12}Br^2O^6)$ .

L'*acide méthyldiallyloxalique*,  $C^{16}H^{10}(C^2H^4O^2)O^4$ , en atomes :



préparé par Schatzky au moyen de l'éther méthyliodhydrique et du sodium, donne par oxydation de l'acide méthoxycarballylique.

L'*éther éthylique* correspondant,  $C^4H^4(C^{18}H^{14}O^6)$ , bout à 217-219 degrés.

Abandonné pendant longtemps au contact de l'acide iodhydrique fumant, l'acide diallyloxalique se convertit en cristaux jaunâtres, insolubles dans l'eau et dans l'acide iodhydrique, solubles dans l'alcool et dans l'éther, ayant pour composition  $C^{16}H^{14}IO^4$ . En solution acidulée, l'amalgame de sodium transforme ce dérivé en *acide diallylacétique*,  $C^4H^2(C^6H^5)^2O^4$ .

## III

ACIDE  $\beta$ -MÉTHYLALLYLACÉTYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{16}H^{12}O^6 = C^8H^4(C^2H^3)(C^6H^5)O^6$ .

Atom...  $C^8H^{12}O^3 = CH^3.CO.C(CH^3.C^3H^5).CO^2H$ .

L'*ether éthylique*,  $C^4H^4(C^{16}H^{12}O^6)$ , en atomes :



a été préparé par James en faisant réagir sur l'allylacétylacétate d'éthyle l'iodure de méthyle et l'éthylate de sodium.

C'est un liquide qui passe à la distillation à 209-240 degrés; il possède une odeur agréable, mais il n'a sans doute pas été obtenu à l'état de pureté.

## IV

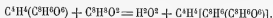
## ACIDE ISOBUTYLIDENACÉTYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{16}H^{12}O^6 = C^8H^6(C^8H^6O^6)$ .

Atom...  $C^8H^{12}O^3 = CH^3.CO.C(CH^3.C^3H^7).CH^2H$ .

SYN. — *Acide acéto-butylidénacétique*.

L'*ether éthylique* a été obtenu synthétiquement par Claisen et Matthews en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans un mélange d'éther acétylacétique et d'aldéhyde isobutylique :



C'est un liquide incolore, bouillant à 219-222 degrés, dont l'odeur rappelle celle de la menthe poivrée.

## BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES  $C^{16}H^{12}O^6$ .

CLAISEN et MATTHEWS. — Condensation de l'éther acéto-acétique avec les aldéhydes. *Soc. chim.*, XL, 473.

JAMES. — Éthers acéto-acétiques dialcooliques mixtes. *Soc. chim.*, XLV, 98.

PATERNÒ et SPICA. — Sur l'éther diallyloxalique. *Soc. chim.*, XXVI, 358.

SAYTZEW. — Préparation et propriétés de l'acide diallyloxalique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXXXV, 183; *Soc. chim.*, XXVII, 446.

SCHATZKY. — Éther diallyloxalique. *Soc. chim.*, XL, 183; XLVII, 582.

## VI

ACIDES  $C^{2n}H^{2n-4}O^6$  A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS.

## I

## ACIDE ISOAMYLIDÉNACÉTYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{48}H^{14}O^6 = C^{10}H^8(C^8H^6O^6)$ .Atom...  $C^{48}H^{14}O^6 = CH^3.CO.C(CH.C^4H^9).CO^2H$ .SYN. — *Acide acétisoamylidénacétique.*

L'éther éthylique,  $C^4H^1[C^{40}H^8(C^8H^6O^6)]$ , prend naissance lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans un mélange d'aldéhyde isovalérique et d'éther acétylacétique.

Liquide bouillant à 237-241 degrés, ayant pour densité 0,9612 à la température de 15 degrés (Claisen et Matthews).

## II

## ACIDE OXYCAMPHIQUE.

Équiv...  $C^{20}H^{16}O^6$ .Atom...  $C^{40}H^{16}O^3$ .

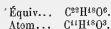
En oxydant l'essence de térébenthine par une solution aqueuse d'acide hypochloreux, Wheeler a signalé l'existence d'un acide répondant à la formule ci-dessus, mais sans décrire ses propriétés. Le même corps, ou un isomère, a été trouvé par de Montgolfier parmi les produits d'oxydation de l'acide camphique, au moyen du camphre ou d'une solution alcoolique de potasse, d'après le procédé de Berthelot. C'est un produit d'oxydation intermédiaire entre l'acide camphique,  $C^{20}H^{16}O^4$ , et l'acide camphorique,  $C^{20}H^{16}O^8$ .

C'est un liquide incolore, transparent, incolore, plus soluble dans l'eau que l'acide camphique; les oxydants le transforment en acide camphorique.

Les oxycamphates métalliques sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool, dernière propriété qui paraît appartenir à tous les sels de cette série.

## III

## ACIDE RANGIFORMIQUE.

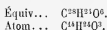


Il a été signalé par Paterno dans un lichen, le *Lecanora rangiformis*, à côté des acides usnique et atranorique.

On traite le lichen desséché par l'éther, on évapore et on reprend le résidu par l'alcool chaud, qui ne dissout que l'acide rangiformique. Il cristallise dans la benzine en lamelles blanches, fusibles à 104-106 degrés.

## IV

## ACIDE LICHENSTÉARIQUE.



On le rencontre, à côté de l'acide cétrarique, dans le lichen d'Islande (*Cetraria islandica*). Il existe aussi dans certains agarics (Bolley).

Pour le préparer, on fait bouillir pendant un quart d'heure le lichen pulvérisé avec de l'alcool contenant par litre 15 grammes de carbonate de potassium. Le liquide filtré est précipité par de l'acide chlorhydrique, étendu de 4 à 5 parties d'eau; on épuise à chaud le précipité par le pétrole ou par l'alcool à 90 degrés, qui laisse de côté l'acide cétrarique et une matière verte (Knop et Schneidermann).

Il cristallise en petits prismes nacrés, blancs, inodores, à saveur âcre. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool chaud, qui l'abandonne par le refroidissement en petites tables rhomboïdales; il est également soluble dans l'éther et les huiles essentielles. Il fond à 120 degrés et se décompose à une température plus élevée.

C'est un acide faible, donnant des sels difficilement cristallisables.

Le sel d'ammonium,  $\text{C}^{28}\text{H}^{23}(\text{AzH}^4)\text{O}^6$ , se prépare en dissolvant à chaud l'acide libre dans l'ammoniaque. Par le refroidissement, il se dépose une masse gélatineuse, formée de prismes microscopiques. L'eau ne dissout ce sel qu'en partie et le transforme en sel acide.

Le sel de potassium s'obtient en concentrant une solution potassique de l'acide. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillant; ce dernier le laisse déposer en petits grains blancs, cristallins, hygroscopiques, se transformant à l'air en une masse diaphane (K. et S.).

Le sel sodique ressemble au précédent.

Le *sel de baryum*,  $C^{28}H^{23}BaO^6$ , est un précipité blanc grisâtre, qui se gonfle dans l'eau froide et qui s'agglutine dans l'eau bouillante.

Le *sel de plomb*,  $C^{28}H^{23}PbO^6$ , se précipite en flocons, qui prennent dans l'eau bouillante une consistance emplastique.

Le *sel d'argent*,  $C^{28}H^{23}PbO^6$ , est un précipité grisâtre, altérable à la lumière (K. et S.).

## V

## ACIDE RICINOSTÉAROLIQUE.

Équiv...  $C^{36}H^{32}O^6$ .

Atom...  $C^{18}H^{16}O^3$ .

Le brome s'unit directement à l'acide ricinoléique pour engendrer un dibromure,  $C^{36}H^{34}Br^2O^6$ , que la potasse alcoolique transforme facilement en acide ricinoléique monobromé,  $C^{36}H^{33}BrO^6$ ; en faisant bouillir ce dernier pendant huit heures environ avec le même réactif, tout le brome est enlevé à l'état de bromure de potassium :



La réaction terminée, on étend d'eau et on ajoute de l'acide chlorhydrique : il se précipite des flocons jaune clair, qu'on purifie par fusion et par des lavages à l'eau bouillante, jusqu'à disparition de toute odeur caprylique; on exprime le résidu et on le fait cristalliser dans l'alcool.

Il se dépose en aiguilles réunies en faisceau ou en mamelons fusibles à 51 degrés, pouvant être volatilisés sans résidu, lorsqu'on les chauffe avec précaution.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

C'est un acide incomplet, susceptible de s'unir à une ou à deux molécules de brome. L'acide azotique l'attaque énergiquement, avec dégagement de vapeurs rutilantes et formation de divers produits, notamment d'acide azélaïque, fusible à 106 degrés. Chauffé à 100 degrés avec de l'oxyde d'argent récemment préparé, il se transforme en *acide ricinostéaroxylrique*,  $C^{36}H^{32}O^6$ , corps cristallisable, fusible à 78 degrés.

L'acide ricinostéarolique donne des sels pour la plupart cristallisables, solubles dans l'alcool.

Le *sel ammoniacal* est formé de petites aiguilles floconneuses qui se déposent par le refroidissement d'une solution chaude et concentrée de l'acide dans l'ammoniaque. Il est soluble dans l'eau; la solution perd de l'ammoniaque à 100 degrés et se décompose entièrement par une ébullition prolongée.

Le *sel de potassium* se dépose en fines aiguilles d'une solution chaude et concentrée.

Le *sel de sodium* n'a pas été obtenu à l'état cristallisé.

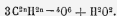


Le *sel de baryum*,  $C^{36}H^{34}BaO^6$ , préparé par double décomposition, cristallise dans l'alcool bouillant en lamelles nacréées, fusibles à 135 degrés, insolubles dans l'éther.

Le *sel d'argent*,  $C^{36}H^{34}AgO^6$ , est sous forme d'un précipité grenu, se colorant à la lumière, mais qui ne se décompose qu'au-dessus de 100 degrés dans l'obscurité. Il est à peine soluble dans l'éther et décomposable par l'alcool bouillant.

### Acides de Demarçay.

En attaquant par la potasse alcoolique les éthers acétylacétiques substitués et dibromés, Demarçay a découvert une série d'acides cristallisés, auxquels il donne pour formule générale :



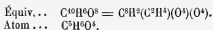
Il les considère par conséquent comme les hydrates des acides  $C^{2n}H^{2n-4}O^6$ . Mais ces formules sont invraisemblables et l'analyse conduit aussi bien à la formule générale  $C^{2n}H^{2n-4}O^8$ . La réaction devient alors très simple. C'est ainsi qu'avec l'éther méthylacétique dibromé, on aura la réaction suivante :



Quoi qu'il en soit, ces acides se préparent facilement, à la manière de l'acide tétrique et de ses homologues. A un mélange d'eau et d'éther substitué, on ajoute peu à peu la moitié de la quantité de brome théoriquement nécessaire pour opérer la bromuration, puis on verse l'autre moitié d'un seul coup et on abandonne le mélange à lui-même. La réaction, qui commence bientôt, s'achève tranquillement en quelques heures ; on étend d'eau, on sépare le liquide huileux qu'on saponifie ensuite par la potasse alcoolique. On chasse l'alcool et les matières volatiles dans un courant de vapeur d'eau, on reprend par l'eau, on additionne la liqueur filtrée par de l'acide chlorhydrique étendu, en léger excès, et on distille tant qu'il passe des produits volatils. La liqueur refroidie est épuisée par l'éther. A l'évaporation, l'acide se dépose, mêlé de matières brunes, qu'on enlève par des lavages au chloroforme bouillant, jusqu'à décoloration. Les eaux mères retiennent une certaine quantité d'acide, qu'on purifie en passant par le sel de baryum (D.).

Les oxyacides de Demarçay sont cristallisables, facilement solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante, à peine dans le chloroforme. Ils s'unissent directement au brome et les réducteurs les transforment aisément en acides  $C^{2n}H^{2n-4}O^6$ . Ils ne sont pas colorés par le chlorure ferrique. Ils sont attaqués par le perchlore de phosphore pour engendrer des chlorures acides, que les alcools transforment en éthers et qui fournissent des amides avec l'ammoniaque.

## I. — ACIDE OXYTÉTRIQUE.



Obtenu par Demarçay en attaquant, comme il a été dit plus haut, l'éther méthylacétique par deux molécules de brome, puis par la potasse alcoolique.

En faisant bouillir le produit brut de la réaction avec du chloroforme, il reste une poudre sablonneuse, jaune, qu'on traite de nouveau par le chloroforme, jusqu'à décoloration complète; on achève la purification par une cristallisation dans l'eau chaude ou dans l'alcool. On obtient de 70 à 75 pour 100 du rendement théorique (D.).

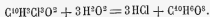
Cloëz fils verse par petites portions, en agitant constamment, 165 grammes de brome dans une fiole à fond plat contenant un mélange de 72 grammes d'éther méthylacétylacétique et 50 grammes d'eau. On projette le tout dans une grande quantité d'eau, ce qui donne, après lavage et décantation, environ 250 grammes d'une huile lourde qu'on ajoute peu à peu dans 200 grammes de potasse caustique dissoute dans 300 centigrammes d'eau. On étend ensuite d'une certaine quantité d'eau, afin de dissoudre les sels alcalins; on porte à l'ébullition pour chasser l'alcool, on acidule avec de l'alcool sulfurique au 1/5 et on épuise le liquide avec de l'éther pur. A l'évaporation, l'éther abandonne une masse cristalline, ambrée, qu'on purifie par un simple lavage au chloroforme, et qu'on fait cristalliser dans l'eau bouillante, en présence de noir animal lavé. Le rendement est de 30 grammes d'acide pour 144 grammes (une molécule) d'éther méthylacétylacétique.

L'acide oxytétrique cristallise dans l'eau en petits agrégats mamelonnés, formés d'aiguilles microscopiques groupées concentriquement; une solution alcoolique, par une évaporation lente, l'abandonne en cristaux pouvant atteindre quelques millimètres, mais une portion s'éthérifie.

Il est à peu près insoluble dans le chloroforme, très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Il fond à 203-204 degrés, comme l'acide mésaconique. A une température plus élevée, il brunit et bout vers 270-280 degrés, en se décomposant partiellement.

Il fixe le brome à une douce chaleur, en donnant un liquide sirupeux, à odeur de bromal. L'acide azotique l'attaque lentement, avec production d'acide oxalique, tandis que le permanganate de potassium fournit surtout du gaz carbonique et de l'acide acétique. La potasse en fusion dégage de l'hydrogène et fournit surtout de l'acide acétique, accompagné d'un peu d'acides formique et oxalique.

Il est énergiquement attaqué par le perchlorure de phosphore, avec dégagement de gaz chlorhydrique et d'un liquide que l'eau froide ramène à l'état d'acide oxytétrique et qui a sans doute pour formule  $C^{10}H^3Cl^3O^2$ :



L'*oxytétrate d'ammonium*,  $C^{10}H^4(AzH^3)^3O^8$ , s'obtient en dissolvant l'acide libre dans l'ammoniaque et en abandonnant le soluté à l'évaporation spontanée. Il cristallise en prismes de quelques millimètres de longueur, incolores, transparents, très solubles dans l'eau, devenant opaques, même en vase clos.

Le *sel de potassium* est déliquescent. Il se dessèche lentement, sous la cloche sulfurique, en une masse cristalline, un peu visqueuse.

Le *sel sodique*,  $C^{10}H^4Na^3O^8$ , se dépose de sa solution aqueuse, par une évaporation lente, en aiguilles fragiles, très solubles dans l'eau, non déliquescentes.

Le *sel de baryum*,  $C^{10}H^4Ba^3O^8$ , obtenu par évaporation, est en croûtes cristallines, dures, formées de petits grains cristallins agglomérés; il est peu soluble dans l'eau.

Le *sel de calcium* ressemble au précédent.

Le *sel de plomb*,  $C^{10}H^4Pb^3O^8 + 2PbO$ , prend naissance lorsqu'on ajoute de l'azotate de plomb dans une solution de sel ammoniacal. Il se produit un corps gélatineux, à peine soluble dans l'eau, s'agglomérant rapidement en petites rosettes cristallines.

Le *sel de cuivre*,  $C^{10}H^4Cu^3O^8$ , préparé avec le sel ammoniacal et le sulfate de cuivre, cristallise en aiguilles concentriques, d'un bleu verdâtre, fort peu solubles dans l'eau.

Le *perchlorure de fer* fournit, avec le sel d'ammonium, un précipité brun, gélatineux.

Le *sel d'argent*,  $C^{10}H^4Ag^3O^8$ , se forme lorsqu'on ajoute du nitrate d'argent dans une dissolution du sel ammoniacal. C'est un précipité blanc, gélatineux, qui devient rapidement cristallin, surtout à chaud. Il est peu soluble dans l'eau bouillante et assez stable; cependant il noircit lentement à la lumière (D.).

L'*amide*,  $C^{10}H^4(AzH^3)^2O^4$ , obtenu au moyen de l'éther, ou mieux du chlorure, et de l'ammoniaque aqueuse, cristallise en lamelles fusibles à  $177^{\circ}$ - $177^{\circ},5$ , peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'éther.

L'*éther amidé* correspondant,  $C^4H^4[C^{10}H^6(AzH^3)O^6]$ , se prépare avec l'ammoniaque et le chlorure dissous dans l'alcool. Il cristallise en lamelles brillantes, fusibles à 68-69 degrés, distillables dans la vapeur d'eau.

L'*éther oxytétrique*,  $C^4H^4(C^{10}H^6O^8)$ , prend naissance lorsqu'on chauffe, au réfrigérant ascendant, l'éther méthylacétylacétique dibromé avec de l'eau et du carbonate de baryum. En épuisant le produit de la réaction par le chloroforme, celui-ci abandonne à l'évaporation une masse cristalline, accompagnée d'un liquide huileux, brunâtre, qu'on absorbe sur des plaques de porcelaine dégoûdée. Il reste finalement des prismes incolores, fusibles à 67-68 degrés, possédant une réaction acide et constituant l'éther monoéthylique de l'acide oxytétrique. Il est saponifié par la potasse, avec régénération d'acide oxytétrique, fusible à 200-201 degrés.

L'*éther diéthylique*,  $2C^4H^4(C^{10}H^6O^8)$ , se prépare en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans l'acide libre dissous dans l'alcool absolu. Après deux ou

trois heures de chauffe au réfrigérant ascendant, on distille l'alcool; le résidu, par une affusion d'eau, laisse déposer des gouttelettes huileuses, incolores, neutres, douées d'une odeur agréable, passant à 224-226 degrés.

Cet éther diéthylique, traité par l'ammoniaque alcoolique, engendre un *éther amidé*, fusible à 69 degrés, tandis que l'ammoniaque aqueuse donne l'amide fusible à 177 degrés (Cloëz).

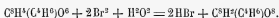
Gorbow a émis l'opinion que l'acide oxytétrique n'est autre chose que l'acide mésaconique. Cloëz admet l'identité de ces deux corps, qui possèdent sensiblement les mêmes propriétés chimiques, vis-à-vis du brome, du chlorure d'acétyle, etc. En outre, les acides hydroxytétrique, hydroxypentique, etc., possèdent des propriétés qui correspondent avec celles des acides méthyl, éthyl, propylsucciniques; or le premier de ces acides s'obtient en hydrogénant l'acide mésaconique (voy. II<sup>e</sup> section, p. 1166).

## II. — ACIDE OXYPENTIQUE.

Équiv...  $C^{12}H^8O^8 = C^8H^2(C^4H^6)(O^4)(O^4)$ .

Atom...  $C^6H^8O^4$ .

Il se prépare au moyen de l'éther éthylacétylacétique, du brome et de l'eau :



On le purifie comme son homologue inférieur, dont il possède l'aspect et les propriétés. Tantôt il constitue de petits amas sphériques formés d'aiguilles microscopiques, tantôt il est sous forme de cristaux compacts; par exemple, lorsqu'on soumet sa dissolution alcoolique à une évaporation lente.

Il est un peu moins soluble dans l'eau que l'acide oxytétrique; par contre, il est plus soluble dans l'alcool et dans l'éther; il est à peu près insoluble dans le chloroforme. Il fond à 193 degrés et bout vers 280 degrés, en se décomposant partiellement. Soumis à l'action de l'hydrogène naissant, il se convertit en *acide hydroxypentique*,  $C^{12}H^{10}O^8$ . Traité par le perchlorure de phosphore, il donne un chlorure liquide,  $C^{12}H^6Cl^2O^8$ , doué d'une odeur piquante, que l'eau attaque lentement en reproduisant le générateur, et que l'alcool transforme en *éther oxypentique*.

L'*éther oxypentique*,  $C^4H^4[C^8H^2(C^4H^6)O^8]$ , se produit encore lorsqu'on chauffe à 150 degrés un mélange d'alcool et d'acide libre.

Il possède une odeur aromatique faible et ne peut être distillé sans décomposition; sa densité est plus grande que celle de l'eau.

Cet éther, ou mieux le chlorure, traité par l'ammoniaque aqueuse, fournit un *amide* peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, cristallisant en lamelles nacrées fusibles à 203-204 degrés. Le chlorure est-il dissous dans l'alcool, puis traité à froid par l'ammoniaque aqueuse, on obtient l'*éther amidé* correspondant, corps qui cristallise en longues aiguilles fusibles à 77°-77°,5 (D.).

## III. — ACIDE OXYHEXIQUE NORMAL.



Il se prépare à l'aide de l'éther acétylpropylacétique, du brome et d'une solution alcoolique de potasse. Après des lavages au chloroforme, on achève de le purifier par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante.

Tout à fait pur, il se présente sous forme de très petites lamelles incolores, d'un éclat nacré. Il se dissout fort peu dans l'eau froide, encore moins dans le chloroforme; par contre, il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 173 degrés. L'hydrogène naissant le transforme en acide hydroxyhexique.

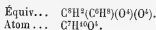
Le *chlorure*,  $\text{C}^{14}\text{H}^7\text{Cl}^3\text{O}^2$ , se prépare au moyen du perchlorure de phosphore :



Il n'est que très lentement attaqué par l'eau; l'alcool le transforme en *ether oxyhexique*, et l'ammoniaque en un *amide*,  $\text{C}^{14}\text{H}^8(\text{AzH}^3)^2\text{O}^6$ , qui cristallise en belles lamelles nacrées, fondant vers 214-215 degrés, mais en se décomposant lentement.

L'*ether amidé*,  $\text{C}^4\text{H}^4[\text{C}^{14}\text{H}^9(\text{AzH}^3)\text{O}^6]$ , se dépose sous forme de longues aiguilles, brillantes, fragiles, fusibles à 78-79 degrés, très peu solubles dans l'eau froide.

## IV. — ACIDE ISOXYHEXIQUE.



On le prépare au moyen de l'éther isopropylacétique. Il est isomère avec le précédent et jouit de propriétés analogues. À l'évaporation lente, sa solution alcoolique le dépose sous forme de beaux cristaux clinorhombiques, groupés comme ceux de l'albite.

Il fond à 186-187 degrés et présente à la distillation les mêmes phénomènes que ses homologues. Il est un peu plus soluble dans l'eau froide que son isomère, fort soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante, mais insoluble dans le chloroforme.

L'*amide* est en cristaux lamelleux, entrelacés, fondant vers 240 degrés en noircissant et en dégageant de l'ammoniaque, tandis qu'une autre portion se sublime.

L'*ether amidé* cristallise en longues aiguilles d'un bel éclat, très fragiles, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

## V. — ACIDE OXYHEPTIQUE.

Équiv...  $C^8H^2(C^8H^{40})O^8$ .Atom...  $C^8H^{42}O^4$ .

Obtenu par Demarçay au moyen de l'éther isobutylacétylacétique, du brome et d'une solution alcoolique de potasse.

Il est en lamelles argentines, nacrécs, fort peu solubles dans l'eau froide, tandis que l'eau bouillante, l'alcool et l'éther les dissolvent aisément; comme le chloroforme en prend une petite quantité, il est préférable d'opérer la purification dans l'eau bouillante. Il fond à 185 degrés.

Le *chlorure*,  $C^{16}H^9Cl^3O^3$ , est un liquide dense, que l'eau n'attaque pas à froid.

L'*amide oxyheptique*,  $C^{16}H^{40}(AzH^2)^3O^4$ , est en lamelles très peu solubles dans l'eau froide, fusibles vers 250 degrés, en noircissant et en dégageant de l'ammoniaque.

L'*éther amidé*,  $C^4H^4[C^{16}H^{44}(AzH^2)O^6]$ , est en longues aiguilles, douées d'un bel éclat, à peine solubles dans l'eau froide, fusibles à 87 degrés (D.).

## BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES  $C^{2n}H^{2n-4}O^6$  A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS.

- BOLLEY. — Acides contenus dans l'*Agaricus muscarius*. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXVI, 50.
- CLAISSEN et MATTHEWS. — Éther isoamylidénacétylacétique. *Soc. chim.*, XL, 473.
- CLOËZ. — Sur l'acide oxytétrique. *Soc. chim.* [3], III, 598 et 602.
- DEMARÇAY. — Dérivés des éthers acétylacétiques substitués. *Ann. chim. et phys.* [5], XX, 448.
- GORDON. — Sur l'acide oxytétrique et son identité avec l'acide mésaconique. *Deuts. chem. Gesells.*, XXI, 180.
- KNOP et SCHNEIDERMAN. — Sur les acides contenus dans le lichen d'Islande. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LX, 150.
- MONTGOLFIER (DE). — Sur les produits d'oxydation du camphre. *Ann. chim. et phys.* [5], XIV, 74.
- PATERNÒ. — Recherches sur l'acide usnique et autres principes des lichens. *Soc. chim.*, XXXIX, 186.
- ULRICH. — Sur les dérivés de l'acide ricinoléique. *Soc. chim.*, IX, 225.
- WHEELER. — Oxydation de l'essence de térébenthine par l'acide hypochloreux. *Compt. rend. Acad. des Sc.* [1867], LXV, 1046.

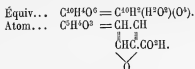
## CHAPITRE IV

ACIDES  $C^{2n}H^{2n-6}O^6$ .

## I

ACIDES  $C^{10}H^4O^6$ .

## I. — ACIDE PYROMUCIQUE.



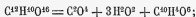
## HISTORIQUE. — FORMATION.

L'acide pyromucique a été découvert, en 1780, par Scheele, en soumettant à la distillation sèche l'acide *saccholactique*, *acide muqueux* ou *acide mucique*, qu'il préparait en oxydant le sucre de lait par l'acide nitrique. Trommsdorff admit que l'acide mucique fournissait à la distillation un mélange d'acide succinique et d'acide pyrotartrique. Houtou-Labillardière démontra que le corps de Scheele était un acide particulier, auquel il donna le nom d'*acide pyromucique* pour rappeler son origine.

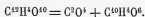
L'acide pyromucique a été étudié par un grand nombre de chimistes, notamment par Boussingault, Beilstein et Schmelz, Delbrück et Lessing, Limpricht, Marquardt, Schwanert et Schulz, Stenhouse; ses dérivés bromés ont été préparés par Baeyer, Limpricht, Tönnies, Schiff et Tassinari.

L'acide pyromucique peut être considéré comme un acide-alcool monobasique et monoalcoolique, dérivant d'un alcool diatomique, le *glycol pyromucique*,  $C^{10}H^6O^4$  ou  $C^{10}H^2(H^2O^2)(H^2O^2)$ , dont l'aldéhyde est le furfurole,  $C^{10}H^4O^4$ . Il prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Dans la distillation sèche de l'acide mucique, comme on l'a vu plus haut :



2° Lorsqu'on chauffe brusquement l'*acide déhydromucique*,  $C^{12}H^4O^{10}$  (Fittig et Heinzelmann) :



Si le produit est soumis à une seconde distillation, le dédoublement est complet; et, à part une trace de résidu charbonneux, il ne se produit pas d'autre corps;

3° Lorsqu'on chauffe pendant quelque temps au-dessus de son point de fusion l'acide isosaccharique (Tiemann) :



Il se produit, dans ces conditions, un sublimé blanc, cristallin, d'acide pyromucique;

4° Lorsqu'on attaque le furfurol par l'oxyde d'argent (Schwanert) ou par une solution alcoolique de potasse (Ulrich).

#### PRÉPARATION.

L'acide pyromucique se prépare au moyen de l'acide mucique ou du furfurol.

Dans le premier cas, on soumet l'acide à la distillation; on réunit au produit distillé les cristaux qui se déposent dans le col de la cornue, on ajoute trois ou quatre volumes d'eau et on filtre pour séparer une huile empyreumatique. On évapore le liquide filtré jusqu'à cristallisation; en concentrant les eaux mères, on retire encore un peu de produit qu'on ajoute au premier et on purifie le tout par sublimation (Houtou-Labillardière).

Hirzel sature par la soude le produit distillé, concentre la liqueur filtrée, l'additionne d'acide sulfurique et agite avec de l'éther, qui s'empare de l'acide libre et l'abandonne presque pur à l'évaporation; on achève de le purifier par cristallisation dans l'eau ou par sublimation.

Une solution alcoolique de furfurol, mélangée avec une solution de potasse dans l'alcool absolu, se prend en une masse cristalline de pyromucate de potassium (Ulrich).

Limpricht conseille la marche suivante : on traite 25 grammes de furfurol par une solution alcoolique de potasse caustique moyennement concentrée; après quelques heures, on agite avec l'éther qui s'empare de l'alcool furfurolique formé simultanément; on dissout dans un peu d'eau les cristaux de pyromucate de potassium, on filtre et on ajoute de l'acide chlorhydrique; l'acide qui se dépose est purifié par des cristallisations dans l'eau bouillante, en présence du noir animal lavé. Le rendement est de 33 pour 100.

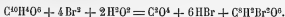
#### PROPRIÉTÉS.

L'acide pyromucique cristallise en aiguilles ou en lamelles incolores, fusibles à 129 degrés (U.), à 130 degrés (Houtou), à 132°,6 (Schwanert), à 133 degrés (corr. : Hill); il se sublime aisément en émettant une odeur piquante, même au-dessous de 100 degrés. Il se dissout à 15 degrés dans 28 parties d'eau (Houtou), et dans 4 parties d'eau bouillante (Trommsdorff); il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther.



L'acide azotique est sans action sur lui ; avec l'anhydride sulfurique, il y a formation d'acide sulfopyromucique,  $C^{10}H^4O^6.S^2O^6$ . Le perchlorure de phosphore fournit du *chlorure de pyromucyle*,  $C^{10}H^3O^4Cl$ , liquide très réfringent, bouillant à 170 degrés, que l'eau transforme en acides pyromucique et chlorhydrique, tandis qu'on obtient immédiatement du pyromucamide avec l'ammoniaque (Lies-Bodart).

Traité par le brome en excès, l'acide pyromucique se convertit en acide mucobromique :



Avec le chlore, on obtient de l'acide mucochlorique.

Suivant Rhode, lorsqu'on distille l'acide pyromucique avec les bases fortes, il y a production de *tétraphénol*,  $C^8H^4O^2$  :



#### PYROMUCATES.

L'acide pyromucique se comporte vis-à-vis des bases comme un acide monobasique. Il dissout le fer et le zinc, avec dégagement d'hydrogène. Ses sels alcalins sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, difficilement cristallisables (Houtou).

Le *pyromucate de potassium*,  $C^{10}H^3KO^6$ , se dépose d'une solution aqueuse concentrée sous forme d'une masse grenue, qui attire l'humidité de l'air (H.).

Le *sel de sodium*,  $C^{10}H^3NaO^6$ , ressemble au précédent. Il se dépose au bout de quelque temps d'une solution alcoolique, additionnée d'éther, en écailles ou en aiguilles incolores, nacrées, inaltérables à l'air, très solubles dans l'eau et dans l'alcool aqueux, peu solubles dans l'alcool absolu (Beilstein et Schmelz).

Le *sel de baryum*,  $C^{10}H^3BaO^6$ , est en petits cristaux, solubles dans l'eau et dans l'alcool (Schwanert).

Le *sel de calcium*,  $C^{10}H^3CaO^6$ , se prépare en saturant l'acide libre avec du marbre. Il se dépose par concentration en petits cristaux, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Préparé comme le sel sodique, il est sous forme d'une poudre d'un blanc éclatant.

Le *sel de cuivre*,  $C^{10}H^3CuO^6 + 3Aq$ , obtenu en saturant une solution aqueuse de l'acide libre par l'oxyde de cuivre, est en petits cristaux verts, plus solubles à chaud qu'à froid.

Le *sel de plomb*,  $C^{10}H^3PbO^6 + Aq$ , se sépare d'une solution aqueuse concentrée en cristaux blancs, durs, peu solubles dans l'eau froide, perdant leur eau de cristallisation à 120 degrés.

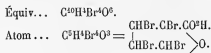
Le *sel d'argent*,  $C^{10}H^3AgO^6$ , est en belles écailles cristallines, mais peu stables, car elles se décomposent partiellement pendant l'évaporation de la solution aqueuse. On l'obtient en attaquant à chaud le furfurol par l'oxyde d'argent humide.

**Dérivés bromés.**

D'après Limprich, l'acide pyromucique, traité par l'eau de brome, fournit de l'aldéhyde fumarique :



D'après Tönnies, on peut obtenir avec le brome des produits d'addition et des produits de substitution.

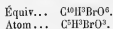
**TÉTRABROMURE PYROMUCIQUE.**

Il prend naissance lorsqu'on fait réagir le brome sec sur l'acide pyromucique (Tönnies). Il est en cristaux fusibles à 160 degrés, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et dans l'éther, beaucoup moins dans le chloroforme et la ligroïne. Les agents réducteurs le ramènent à l'état d'acide pyromucique, tandis que les oxydants le transforment en acide dibromosuccinique, transformation qui s'opère lentement avec l'eau bromée, rapidement avec l'acide chromique. Attaqué par l'eau bouillante, il se détruit; avec la potasse alcoolique, il donne de l'acide dibromopyromucique.

Lorsqu'on fait réagir le brome en vapeur sur l'éther pyromucique, on obtient l'éther tétrabromé correspondant :



C'est un corps cristallin, fusible à 46-48 degrés; chauffé à une plus haute température, il se décompose avec dégagement de brome et d'acide bromhydrique; les agents réducteurs reproduisent le générateur (T.).

**ACIDES BROMOPYROMUCIQUES.****1° Acide  $\beta$ -monobromopyromucique.**

Traités par la poudre de zinc en liqueur ammoniacale, les deux acides dibromopyromuciques fournissent par réduction un seul et même corps monobromé,

qui cristallise dans l'eau en aiguilles fusibles à 128-130 degrés, assez solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, beaucoup moins dans le chloroforme, la benzine et la ligroïne. Bouilli avec de l'acide sulfurique étendu, il se transforme en acide monobromofumarique, fusible à 176-177 degrés. L'eau à 20 degrés n'en prend que 1,24 pour 100. Soumis à l'action prolongée des vapeurs de brome, il ne paraît pas susceptible de fournir de produit d'addition, et semble se convertir en acide dibromé; traité par le brome, en présence de l'eau, il donne de l'acide mucobromique.

Le *sel de potassium*,  $C^{10}H^3KBrO^6$ , cristallise en lamelles rectangulaires.

Le *sel de sodium*,  $C^{10}H^3NaBrO^6$ , est en agrégats cristallins, très solubles dans l'eau froide.

Le *sel de baryum*,  $C^{10}H^3BaO^6 + Aq$ , est sous forme de lamelles irrégulières : 100 parties d'eau à 20 degrés en prennent 2,11.

Le *sel de calcium*,  $C^{10}H^3CaO^6 + 3Aq$ , cristallise en petites aiguilles. L'eau à 20 degrés en dissout seulement 1,72 pour 100.

Le *sel d'argent*,  $C^{10}H^3AgBrO^6$ , est un précipité cristallin, soluble dans l'eau bouillante.

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{10}H^3BrO^6)$ , est en prismes fusibles à 28-29 degrés, distillant sans altération à 235 degrés.

L'*amide*,  $C^{10}H^3(AzH^3)BrO^4$ , cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 155-156 degrés, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme bouillant, peu solubles dans la benzine, la ligroïne et le sulfure de carbone.

## 2° Acide $\delta$ -monobromopyromucique.



Hill et Sanger le préparent en chauffant au bain-marie l'acide pyromucique, dans un appareil à reflux, avec un léger excès de brome.

Cristallisé dans l'eau bouillante, il est sous forme de lamelles nacrées, fusibles à 183-184 degrés, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, fond peu à froid dans la benzine et le chloroforme, encore moins dans la ligroïne et le sulfure de carbone; l'eau à 16°,5 n'en prend que 0,22 pour 100 de son poids (H. et S.).

Suivant Canzoneri et Oliveri, lorsqu'on fait réagir le brome sur l'acide pyromucique, il se forme simultanément du dibromure et du tétrabromure qui, lors de la saponification par la potasse alcoolique, fourniront un dérivé monobromé et un dérivé dibromé. On sépare ces deux derniers en passant par les sels de baryum, celui du dérivé monobromé étant seul très soluble dans l'eau froide.

L'acide monobromé, ainsi préparé, cristallise dans l'eau en lamelles micacées, fusibles à 185-186 degrés.

En attaquant l'éther pyromucique dibromé par la potasse alcoolique, Schiff et Tassinari ont obtenu un acide monobromé, fusible à 155-156 degrés; mais en répétant cette expérience, Hill et Sanger ont obtenu un mélange d'acide  $\delta$ -monobromé, d'acides  $\beta\gamma$  et  $\beta\delta$ -dibromopyromuciques.

Le sel de potassium,  $C^{10}H^3BrKO^6$ , est en prismes irréguliers, très solubles dans l'eau.

Le sel de sodium,  $C^{10}H^3BrNaO^6$ , est constitué par de petites aiguilles groupées concentriquement.

Le sel de baryum,  $C^{10}H^3BrBaO^6 + 2H^2O^2$ , se prépare en saturant à chaud l'acide par le carbonate de baryum. Il cristallise en lamelles nacrées; l'eau à 18 degrés en prend 3,36 pour 100.

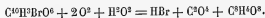
Le sel de calcium,  $C^{10}H^3CaBrO^6 + 3Aq$ , est sous forme de petits prismes, groupés en agrégats sphériques. 100 parties d'eau n'en prennent que 1,07 à la température de 20 degrés.

Le sel d'argent,  $C^{10}H^3AgBrO^6$ , est un précipité cristallin, peu soluble dans l'eau bouillante.

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{10}H^3BrO^6)$ , obtenu au moyen du sel précédent et de l'iodeure d'éthyle, ou en faisant réagir au bain-marie un mélange d'acide sulfurique sur l'acide dissous dans l'alcool absolu, cristallise en prismes aigus, fusibles à 17 degrés, ayant pour densité 1,528 à 20 degrés, bouillant à 133-134 degrés sous la pression de 31 millimètres.

En le chauffant à 100 degrés avec de l'ammoniaque aqueuse, on le convertit en amide bromopyromucique,  $C^{10}H^2(AzH^2)BrO^4$ , corps qui cristallise en longues aiguilles brillantes, fusibles à 144-145 degrés; peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Oxydé par l'acide nitrique, l'acide  $\delta$  se convertit à chaud en acide fumarique, et à froid en acide maléique :



Lorsqu'on expose l'acide  $\delta$ -bromopyromucique à l'action des vapeurs de brome, et qu'on fait cristalliser le produit de la réaction dans l'acide acétique, on obtient de fines aiguilles, qui se décomposent sans fondre à 173 degrés et qui possèdent la composition d'un tétrabromure monobromé :



#### ACIDES DIBROMOPYROMUCIQUES.

Équiv...	$C^{10}H^3Br^2O^6$ .
Atom...	$C^5H^2Br^2O^3$ .

Suivant Hill et Sanger, lorsqu'on soumet l'acide pyromucique sec à l'action des vapeurs de brome, il se convertit pour la majeure partie en tétrabromure, déjà décrit par Tönnies; en même temps, il se produit une petite quantité

de tétrabromure d'acide  $\delta$ -monobromé, qu'on sépare aisément par des cristallisations dans l'acide acétique.

Traité par la soude alcoolique, à une température qui ne doit pas dépasser 25 degrés, le tétrabromure se dissout en donnant les sels sodiques des acides  $\delta$ -monobromé, tribromopyromucique,  $\beta\gamma$ -dibromo et  $\beta\delta$ -dibromopyromuciques, sels qui se déposent presque complètement par le refroidissement.

Pour séparer ces quatre acides, on dissout leur mélange, régénéré des sels sodiques par l'acide chlorhydrique, dans de l'ammoniaque étendue à  $\frac{1}{30}$ , et on ajoute du chlorure de calcium, qui ne précipite que l'acide  $\beta\delta$ . On filtre, on acidule par l'acide chlorhydrique, on évapore et on reprend par l'eau bouillante, qui laisse à l'état insoluble l'acide tribromé. Les deux autres acides sont séparés par des cristallisations dans la benzine.

#### 1° Acide- $\alpha$ ( $\beta\gamma$ ).



Il cristallise dans l'eau en fines écailles, fusibles à 191-192 degrés, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, assez solubles dans le chloroforme bouillant, fort peu dans le sulfure de carbone et l'éther de pétrole; l'eau n'en dissout que 0,21 pour 100 à 20 degrés.

Bouilli avec de l'acide azotique étendu, il se convertit en acides mucobromique et dibromomaléique; l'eau de brome donne de l'aldéhyde mucobromique,  $\text{C}^8\text{H}^3\text{Br}^2\text{O}^4$ , ainsi que du tétrabromofurfurane (T.). Soumis à l'action des vapeurs de brome, il ne paraît pas susceptible de former un produit d'addition et se convertit, dans ces conditions, en acide tribromopyromucique (Hill et Sanger). Il est réduit par le zinc, en solution ammoniacale, et ramené à l'état d'acide  $\beta$ -bromopyromucique.

Le sel de potassium,  $\text{C}^{10}\text{HKBr}^2\text{O}^6$ , se dépose par concentration sous forme d'aiguilles peu solubles dans l'eau.

Le sel de sodium,  $\text{C}^{10}\text{HNaBr}^2\text{O}^6$ , cristallise en aiguilles soyeuses.

Le sel de baryum,  $\text{C}^{10}\text{HBaBr}^2\text{O}^6 + \text{H}^2\text{O}^2$ , se dépose en aiguilles groupées concentriquement. L'eau à 20 degrés en dissout 0,35 pour 100.

Le sel de calcium,  $\text{C}^{10}\text{HCaBr}^2\text{O}^6 + 5\text{Aq}$ , cristallise également en aiguilles. 100 parties d'eau en prennent 1,15 à la température de 20 degrés.

Le sel d'argent,  $\text{C}^{10}\text{HAgBr}^2\text{O}^6$ , est en aiguilles solubles dans l'eau bouillante.

L'éther éthylique,  $\text{C}^8\text{H}^4(\text{C}^{10}\text{H}^3\text{Br}^2\text{O}^6)$ , est en fines aiguilles, fusibles à 67-68 degrés, très solubles dans l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'éther de pétrole et l'alcool bouillant.

L'amide,  $\text{C}^{10}\text{H}(\text{AzH}^2)\text{Br}^2\text{O}^4$ , cristallise en aiguilles fines, brillantes, fusibles à 194-196 degrés (Hill et Sanger).

2° Acide- $\beta$  ( $\beta\beta$ ).

Cet acide se prépare soit au moyen du tétrabromure pyromucique, comme on l'a vu plus haut, soit plus simplement en faisant réagir directement le brome sur l'acide pyromucique ; à cet effet, on chauffe ce dernier au bain-marie, dans un appareil à reflux, avec un peu plus de deux molécules de brome, tant qu'il se forme de l'acide bromhydrique ; on reprend le résidu par l'eau bouillante et on purifie l'acide en passant par le sel calcique ou par le sel de baryum, avant de le faire cristalliser dans la benzine ou dans l'eau bouillante (Hill et Sanger).

Il cristallise en petits prismes obliques, fusibles à 167-168 degrés, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme brillant, peu solubles à froid dans la benzine, le sulfure de carbone et l'éther de pétrole. L'eau à 20 degrés n'en dissout que 0,28 pour 100 (H. et S.).

L'acide nitrique étendu le convertit en acide monobromofumarique,  $\text{C}^6\text{H}^3\text{BrO}^3$ , fusible à 174-175 degrés. Traité par l'eau de brome, à une douce chaleur, il fournit, comme produit principal, du *bromure de monobromomalléyle*,  $\text{C}^3\text{HBr}^3\text{O}^4$ , fusible à 55-56 degrés :



Avec la limaille de zinc et l'ammoniaque, on obtient l'acide  $\beta$ -monobromomucique.

Le sel de potassium,  $\text{C}^{10}\text{HKBr}^3\text{O}^6$ , cristallise en longues aiguilles.

Le sel de sodium,  $\text{C}^{10}\text{HNaBr}^3\text{O}^6 + \text{H}^2\text{O}^2$ , cristallise au contraire en aiguilles courtes.

Le sel de baryum,  $\text{C}^{12}\text{HBaBr}^3\text{O}^6 + 2\text{H}^2\text{O}^2$ , est en fines aiguilles ; 100 parties d'eau à 16 degrés n'en prennent que 0,10.

Le sel de calcium,  $\text{C}^{10}\text{HCaBr}^3\text{O}^6 + 3\text{Aq}$ , cristallise en petits prismes, solubles dans 333 parties d'eau à 16 degrés.

Le sel d'argent,  $\text{C}^{10}\text{HAgBr}^3\text{O}^6$ , est en fines aiguilles groupées en faisceaux, qu'on peut faire recristalliser sans décomposition dans l'eau bouillante.

L'éther éthylique,  $\text{C}^4\text{H}^4(\text{C}^{10}\text{H}^3\text{Br}^3\text{O}^6)$ , constitue des prismes fusibles à 57-58 degrés, distillant sans décomposition à 271-272 degrés sous la pression de 0<sup>m</sup>,765 (H. et S.).

L'amide,  $\text{C}^{10}\text{H}(\text{AzH}^3)\text{Br}^3\text{O}^4$ , est sous formes d'aiguilles soyeuses, fusibles à 175-176 degrés, très solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'éther, le chloroforme, la benzine bouillante, à peine dans le sulfure de carbone et dans l'éther de pétrole.

Le bromure de  $\beta\beta$ -dibromopyromucyle,  $\text{C}^{10}\text{HBr}^2\text{O}^2\text{Br}$ , qui se forme par l'action du brome sur l'acide pyromucique, se purifie par distillation dans le

vide. Il est alors en cristaux fusibles à 45-46 degrés, distillant à 153-155 degrés sous la pression de 24 millimètres (H. et S.).

#### ACIDE TRIBROMOPYROMUCIQUE.

Équiv...  $C^{10}HBr^3O^6$ .

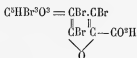
Atom...  $C^5HBr^3O^3$ .

Il prend naissance lorsqu'on fait réagir le brome sec sur l'acide  $\beta\delta$ -dibromé. On le prépare plus aisément lorsqu'on attaque par la potasse alcoolique le tétrabromure et l'acide  $\delta$ -monobromopyromucique, bien qu'il se forme dans ce cas un peu de tribromofurfurane, corps qu'on sépare par distillation avec la vapeur d'eau et rectification sous pression réduite ; on achève la purification en passant par le sel sodique (H. et S.).

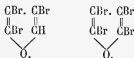
L'acide tribromopyromucique cristallise en petites aiguilles fusibles à 218-219 degrés. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, fort peu dans le chloroforme, la benzine et l'eau chaude, insoluble dans le sulfure de carbone et la ligroïne ; l'eau à 19 degrés n'en prend que 0,20 pour 100.

Traité par l'eau de brome, il se convertit en *tétrabromofurfurane*,  $C^8Br^4O^2$ , accompagné d'un peu d'acide dibromomaléique ; c'est surtout ce dernier corps qui prend naissance lorsqu'on le fait bouillir pendant longtemps avec de l'acide azotique dilué.

Hill et Sanger lui attribuent la formule atomique suivante :



Le tribromofurfurane et le tétrabromofurfurane doivent être alors représentés par les schémas suivants :



L'acide tribromopyromucique fournit avec les bases des sels facilement cristallisables.

Le sel de potassium,  $C^{10}Br^3KO^6 + H^2O^2$ , est en petites aiguilles groupées en agrégats sphériques.

Le sel de sodium,  $C^{10}Br^3NaO^6 + H^2O^2$ , est sous forme d'aiguilles, peu solubles dans l'eau froide.

Le sel de baryum,  $C^{10}Br^3BaO^6 + 3Aq$ , cristallise en petites aiguilles, qui exigent pour se dissoudre 500 parties d'eau à 20 degrés.

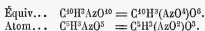
Le *sel de calcium*,  $C^{10}Br^3CaO^6 + 2H^2O^2$ , forme de petites aiguilles qui se dissolvent dans 180 parties d'eau à 20 degrés.

Le *sel d'argent*,  $C^{10}Br^3AgO^6$ , est un précipité cristallin, à peine soluble dans l'eau bouillante.

L'*ether éthylique*,  $C^4H^4(C^{10}HBr^3O^6)$ , cristallise en prismes rectangulaires, fusibles à 104 degrés; il est très soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, peu soluble dans l'éther de pétrole et l'alcool bouillant.

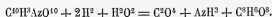
L'*amide tribromopyromucique*,  $C^{16}(AzH^3)Br^3O^6$ , est en aiguilles fines, fusibles à 222-223 degrés; il est très soluble dans l'alcool bouillant, peu soluble dans l'éther, le chloroforme et la benzine, à peine dans l'éther de pétrole et dans le sulfure de carbone (H. et S.).

## ACIDE NITROPYROMUCIQUE.



Ce dérivé nitré a été découvert par Klinkhardt en traitant à une douce chaleur 1 partie d'acide déhydromucique,  $C^{12}H^4O^{10}$ , par un mélange de 10 parties d'acide azotique et de 1 partie d'acide sulfurique; on évapore au bain-marie, on épuise avec l'éther et on fait cristalliser le résidu étheré dans l'eau.

Il cristallise en tablettes rectangulaires, d'un jaune pâle, fusibles à 183 degrés. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, beaucoup moins dans l'eau. Traité par le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, il se scinde en acide succinique, acide carbonique et ammoniaque:



Avec les carbonates, il fournit des sels qui sont tantôt amorphes, tantôt cristallisés.

Le *sel de calcium*,  $C^{10}H^3Ca(AzO^4)O^6$ , cristallise en aiguilles solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*,  $C^{10}H^3Ba(AzO^4)O^6 + nAq$ , est en lamelles, fort peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel de plomb*,  $C^{10}H^3Pb(AzO^4)O^6$ , est un précipité amorphe, soluble dans l'acide acétique.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, insoluble dans l'eau, très altérable, car il se réduit à la température ordinaire, avec dépôt d'argent métallique.

L'*ether éthylique*,  $C^4H^4[C^{10}H^3(AzO^4)O^6]$ , se prépare en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans l'acide libre, dissous dans l'alcool absolu.

Il cristallise en lamelles orthorhombiques, fusibles à 101 degrés (K.).



## II. — ACIDE ISOPYROMUCIQUE.

Suivant Limpricht, dans la distillation de l'acide mucique, il se forme un isomère de l'acide pyromucique, beaucoup plus soluble dans l'eau que ce dernier et ne décomposant que très lentement les carbonates, propriétés qui permettent de l'isoler. On agite le produit brut avec un peu d'eau ; ou mieux, on le fait digérer avec du carbonate de baryum, qui sature de préférence l'acide pyromucique ; on épuise ensuite avec de l'éther, qui s'empare de l'isomère ; on purifie ce dernier par cristallisation dans l'eau et par sublimation à 100 degrés, dans un courant de gaz carbonique.

L'acide isopyromucique est en petites lamelles blanches, qui se ramollissent au-dessus de 70 degrés pour fondre à 82 degrés ; il se volatilise déjà au-dessous de 100 degrés. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; le perchlorure de fer colore sa solution aqueuse en vert intense, coloration qui passe au rouge brun à l'ébullition.

Le brome est vite absorbé, avec production d'un liquide huileux qui se concrète en lamelles cristallines jaunâtres, tandis que le liquide contient finalement de l'acide mucobromique. Avec l'eau de baryte en excès, il se produit un précipité volumineux, et, à chaud, la solution se colore en rouge intense.

L'acide isopyromucique est monobasique.

Le *sel de plomb*,  $C^{10}H^3BaO^6 + Aq$  (à 100 degrés), est un précipité cristallin, peu soluble, qui noircit vers 150 degrés.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, qui noircit rapidement à l'air.

L'histoire de l'acide isopyromucique est encore incomplète et ce sujet réclame de nouvelles recherches. Il en est de même du suivant, qui pourrait bien se confondre avec l'acide ordinaire.

III. — ACIDE  $\beta$ -PYROMUCIQUE.

Obtenu par Stenhouse en faisant bouillir avec de l'eau et de l'oxyde d'argent le *fucusol*. Il se forme dans cette réaction un sel d'argent dont l'acide, mis en liberté par l'acide chlorhydrique, forme une solution qu'on évapore au bain-marie ; la masse brune, semi-cristalline, est reprise par le pétrole léger, qui laisse de côté la matière colorante ; on achève la purification par deux ou trois cristallisations.

L'acide ainsi préparé cristallise dans l'eau en petites lames rhomboïdales, fusibles à 130 degrés.

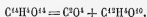
Le *sel d'argent*,  $C^{10}H^3AgO^6$ , cristallise en aiguilles aplaties, peu solubles dans l'eau, même à chaud.

D'après les récentes recherches de Bieler et Tollens, de Maquenne, d'Oliveri

et de Pératoner, le fucusol de Stenhouse est un mélange de furfurol et de méthylfurfurol, et l'acide  $\beta$ -pyromucique est identique avec l'acide pyromucique de Scheele; il en serait de même de l'acide de Limpricht. Oliveri et Pératoner admettent l'identité de ces trois corps.

#### IV. — ACIDE PYROMÉCONIQUE.

Il a été entrevu par Sertuerner en 1817, puis étudié et caractérisé en 1832 par Robiquet. Soumis à l'action de la chaleur, l'acide méconique,  $C^{14}H^4O^{14}$ , se transforme d'abord en acide coménique :



L'acide coménique, à son tour, perd une molécule d'acide carbonique et se change en acide pyroméconique :



#### *Préparation.*

Pour le préparer, on chauffe l'acide méconique au-dessus de 220 degrés, jusqu'à 300 degrés.

Il passe à la distillation, accompagné d'un peu d'acide acétique et d'huile empyreumatique; on comprime la masse dans du papier buvard, et on la fait cristalliser soit dans l'eau, soit dans l'alcool (Robiquet). Ihlée conseille de redistiller une seconde fois, de manière à recueillir ce qui se passe à 227-228 degrés. Le rendement est de 25 pour 100 environ; il est seulement de 1/7 après purification (Ost).

#### *Propriétés.*

L'acide pyroméconique cristallise en aiguilles ou en octaèdres allongés, incolores, à saveur très acide, avec un arrière-goût amer. Il fond à 119 degrés (Ost), à 120-125 degrés (R.), à 121°,5 (I.); il bout à 227-228 degrés (I.); il se sublime déjà vers 100 degrés. Il est très soluble dans l'eau, dans l'alcool et le chloroforme, moins soluble dans l'éther; ses solutions aqueuses rougissent la teinture de tournesol et se laissent enlever de l'acide par l'éther (I.); elles se colorent en rouge par le perchlorure de fer et réduisent les sels d'or. Il est très soluble dans les lessives alcalines; l'acide sulfurique le dissout à chaud et le laisse déposer par le refroidissement.

L'acide azotique l'oxyde avec dégagement d'acide carbonique et formation d'acide oxalique. L'acide azoteux fournit un dérivé nitrosé. Avec le brome, on obtient de l'acide bromopyroméconique et un autre acide bromé ayant pour

formule  $C^8H^3BrO^6$  (Ost). Odernheimer n'est pas arrivé à le combiner avec l'hydroxylamine, alors que l'acide méconique se transforme aisément sous l'influence de ce réactif en acide isonitrosoméconique. Le chlorure acétique engendre un dérivé acétylé.

#### PYROMÉCONATES.

L'acide pyroméconique est un acide bien caractérisé, donnant avec les bases des sels définis et souvent cristallisables ; mais, chose curieuse, les sels alcalins sont peu stables : leurs solutions évaporées donnent de l'acide libre ; elles ne précipitent pas par les sels des bases alcalino-terreuses, ni par l'acétate de plomb. Une solution aqueuse et chaude d'acide pyroméconique décompose les carbonates de baryum et de calcium et la liqueur filtrée, devenue neutre, laisse déposer des cristaux par le refroidissement ; mais, si on continue à chauffer, en présence d'un excès de carbonate, le liquide se colore en jaune et ne fournit plus qu'un résidu brun, amorphe (I.). Une solution ammoniacale perd à l'air son ammoniacque. D'après Ost, l'acide pyroméconique est un acide faible fournissant avec les bases deux séries de sels :

1° Des *sels neutres*, ayant pour formule  $C^{10}H^3MO^6$  ;

2° Des *sels acides, dipyroméconates*, de la formule  $C^{10}H^3MO^3 + C^{10}H^4O^6$ .

Ces deux séries de sels possèdent une réaction alcaline, se colorent à la lumière, se décomposent à l'ébullition en présence de l'eau, brunissent pour la plupart à 100 degrés et se décomposent à une température plus élevée avec une légère détonation. Enfin, les alcalis en excès, même à froid, altèrent l'acide pyroméconique, et la solution renferme de notables proportions d'acide formique.

Le *pyroméconate de potassium*,  $C^{10}H^3KO^6$ , se prépare en ajoutant à 1 partie d'acide pyroméconique, en solution chaude et concentrée, 4 parties de potasse caustique ; par le refroidissement, il se sépare de longues aiguilles, qu'on essore à la trompe, et qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool absolu et évaporation dans le vide (O.).

Le *sel ammoniacal* se prépare en mélangeant des solutés alcooliques d'acide et d'ammoniaque : il se fait un précipité blanc qui, par la dessiccation à froid, perd toute son ammoniaque et laisse comme résidu l'acide pyroméconique.

Le *dipyroméconate de sodium*,  $C^{10}H^3NaO^6 + C^{10}H^4O^6$ , se précipite à l'état cristallin lorsqu'on ajoute de la soude alcoolique dans une solution alcoolique d'acide libre, en quantité insuffisante pour la saturation.

Le *pyroméconate de baryum*,  $C^{10}H^3BaO^6 + 3Aq$ , cristallise en aiguilles soyeuses, fasciculées, assez solubles dans l'eau ; à 100 degrés, il perd une molécule d'eau ; mais, si on prolonge l'action, il finit par se décomposer.

Le *dipyroméconate* est en petits prismes jaunâtres, bien développés, anhydres (O.).

Le *sel calcique*,  $C^{10}H^3CaO^6 + Aq$ , est en longues aiguilles blanches, volumineuses, contenant 30 pour 100 d'eau de cristallisation, qui se dégagent

lentement sous la cloche sulfurique, rapidement à 100 degrés. Il se dissout dans 315 parties d'eau à 15°,5.

Le *dipyroméconate calcique* ressemble au sel barytique correspondant; il est anhydre.

Le *pyroméconate de strontium*,  $C^{10}H^3SrO^6 + Aq$ , ressemble au précédent. 1 partie de sel anhydre exige pour se dissoudre 73,7 parties d'eau à la température de 20 degrés.

Le *sel de magnésium*,  $C^{10}H^3MgO^6$ , est une poudre amorphe, insoluble dans l'eau et dans l'alcool; on le prépare en ajoutant de l'acétate de magnésium dans une solution chaude d'acide pyroméconique.

Le *sel ferrique*,  $C^{10}H^3FeO^6$ , est en cristaux anhydres, couleur de cinabre. Il prend naissance lorsqu'on fait bouillir l'acide libre avec de l'hydrate de peroxyde de fer, redissolvant dans de l'eau acidulée le précipité brun qui se forme, puis laissant refroidir. On le prépare aussi en ajoutant du perchlorure de fer à une solution bouillante et concentrée de l'acide libre.

Le *sel de plomb*,  $C^{10}H^3PbO^6$ , est une poudre cristalline, blanche, qui se précipite peu à peu lorsqu'on sature l'acide par l'oxyde de plomb hydraté.

Le *sel de cuivre*,  $C^{10}H^3CuO^6$ , se prépare au moyen des sels alcalins ou alcalino-terreux et du sulfate de cuivre. La liqueur filtrée fournit par concentration des cristaux aiguillés, minces, vert-émeraude, peu solubles. On peut aussi faire bouillir l'acide avec un excès d'hydrate d'oxyde de cuivre.

### Dérivés de l'acide pyroméconique.

#### *Chlorhydrate pyroméconique.*

Équiv...  $C^{10}H^4O^6.HCl$ .

Atom...  $C^{10}H^4O^6.HCl$ .

Ce produit d'addition prend naissance lorsqu'on attaque l'acide pyroméconique, dissous dans l'éther, par le perchlorure de phosphore; ou mieux encore, lorsqu'on dirige un courant de gaz chlorhydrique dans la solution étherée.

Il se dépose sous forme de petites aiguilles incolores, insolubles dans l'éther, dédoublables par l'eau et par l'alcool (Ost).

L'acide pyroméconique sec ne s'unit qu'incomplètement au gaz chlorhydrique; il est carbonisé par les chlorures de phosphore.

#### *Sulfate pyroméconique.*

Les acides pyroméconique et sulfurique réagissent l'un sur l'autre, en présence de l'éther, pour engendrer, suivant les proportions, les deux combinaisons suivantes :



Le premier cristallise en aiguilles, le second sous forme de prismes. Chauffés graduellement, ils fondent et se solidifient de nouveau par le refroidissement. Au contact de l'eau, ils reproduisent leurs générateurs.

*Acide acétylpyroméconique.*

Équiv...  $C^{14}H^6O^8 = C^4H^2O^2(C^{10}H^4O^6)$ .

Atom...  $C^7H^3O^4 = C^5H^3(C^2H^3O)O^2$ .

On chauffe l'acide pulvérisé, au réfrigérant ascendant, avec du chlorure d'acétyle, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique, puis on chasse par la distillation l'excès de réactif. Le résidu est purifié par cristallisation dans l'alcool absolu.

Il se dépose sous forme de beaux prismes incolores, fusibles à 91 degrés, très solubles dans l'eau, l'alcool et le chloroforme; il est rapidement saponifié par l'eau bouillante; le chlorure ferrique est sans action sur lui (Ost).

*Acide bromopyroméconique.*

Équiv...  $C^{10}H^3BrO^6$ .

Atom...  $C^5H^3BrO^3$ .

Se forme lorsqu'on fait réagir une quantité calculée de brome sur l'acide pyroméconique, en présence de l'eau (Brown).

Il cristallise en fins prismes, peu solubles dans l'eau froide, colorant le perchlorure de fer en rouge foncé, ne pouvant être distillés sans décomposition.

Le *sel de plomb*,  $C^{10}H^3PbBrO^6 + Aq$ , est une poudre cristalline, insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

*Acide iodopyroméconique.*

Équiv...  $C^{10}H^3IO^6$ .

Atom...  $C^5H^3IO^3$ .

Obtenu par Brown en faisant réagir à froid le chlorure ou le bromure d'iode sur une solution aqueuse d'acide pyroméconique; en présence d'un excès de chlorure, il y a production d'iodoforme.

Il cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes, peu solubles dans l'eau froide, colorant en pourpre le perchlorure de fer.

Le *sel de baryum*,  $C^{10}H^3BaIO^6 + Aq$ , cristallise en fines aiguilles, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de plomb*,  $C^{10}H^3PbIO^6$ , est une poudre amorphe.

*Acide nitropyroméconique.*Équiv...  $C^{10}H^3AzO^{10} = C^{10}H^3(AzO^4)O^6$ .Atom...  $C^5H^3AzO^5 = C^5H^3(AzO^2)O^3$ .

L'acide pyroméconique est entièrement détruit par l'acide nitrique fumant, avec formation d'acide oxalique et de notables quantités d'acide cyanhydrique. La réaction doit s'effectuer, pour être régulière, en dehors de la présence de l'eau. On dissout l'acide dans 6 parties d'acide acétiqueglacial et on ajoute peu à peu, en refroidissant, 1 partie et demie d'acide nitrique, aussi concentré que possible; il se dépose d'abord des cristaux, peut-être un nitrate pyroméconique, puis on observe une vive réaction, qu'on modère en plongeant le vase dans l'eau froide. Le liquide se remplit peu à peu de cristaux, qu'on lave avec un peu d'eau froide et dont on achève la purification par une cristallisation dans l'alcool.

Le même corps prend naissance lorsqu'on dirige un courant de gaz nitreux dans de l'éther tenant en suspension de l'acide pyroméconique.

L'acide nitropyroméconique est formé de petits prismes bien développés, jaune clair, peu solubles dans l'eau et l'alcool froids; il colore l'eau en jaune intense, à la manière de l'acide picrique. Il est insoluble dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone et le chloroforme. L'eau bouillante le décompose avec dégagement gazeux; il en est de même pour l'alcool, si l'action est soutenue pendant quelques instants. Son meilleur dissolvant, après l'alcool, est l'acétone qui l'abandonne par une évaporation lente en beaux cristaux. Il donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge-sang.

Il ne détone pas par la chaleur, tandis que ses sels se détruisent avec explosion. C'est un acide plus énergique que son générateur: il ne donne avec les bases que des sels neutres.

Le *nitropyroméconate de sodium*,  $C^{10}H^3Na(AzO^4)O^6$ , est en lamelles d'un jaune d'or, peu solubles dans l'eau froide, décomposables par la soude caustique, même à froid.

Le *sel de potassium* est en petites aiguilles jaunes, peu solubles.

Les *sels de baryum et de calcium* sont des précipités cristallins, également peu solubles.

Le *sel d'argent*,  $C^{10}H^3Ag(AzO^4)O^6$ , se prépare en dissolvant l'acide dans l'eau à 50 degrés, ajoutant un excès de nitrate d'argent et refroidissant rapidement: il se dépose alors des mamelons orangés, insolubles dans l'eau froide.

*Acide nitrosodipyroméconique.*Équiv...  $C^{20}H^7AzO^{14} = C^{10}H^3(AzO^2)O^6.C^{10}H^4O^6$ .Atom...  $C^{10}H^7AzO^7 = C^5H^3(AzO)O^3.C^5H^4O^3$ .

Il se forme lorsqu'on fait passer un courant de gaz nitreux, non en excès, dans une solution éthérée d'acide pyroméconique; un excès de réactif donnant

de l'acide nitré, il faut opérer ainsi qu'il suit : on fait passer dans de l'éther anhydre et refroidi une petite quantité de gaz azoteux préparé avec l'acide azotique et l'acide arsénieux, puis on ajoute de l'acide pyroméconique finement pulvérisé; on agite de temps en temps, on laisse déposer l'acide non dissous; la solution éthérée, après décantation, abandonne un corps jaune qu'on recueille sur un filtre et qu'on dessèche sous la cloche sulfurique.

C'est un corps très instable, que la chaleur ou la lumière décomposent aisément, que l'acide sulfurique dissout en prenant une coloration rouge brun. Il n'a pu être cristallisé dans aucun dissolvant. Il se décompose au contact de l'eau, lentement à froid, rapidement à chaud, pour donner notamment un acide qui renferme en plus une molécule d'hydrogène, ayant par conséquent pour formule :



Épuisé par le chloroforme, il se dédouble en acide pyroméconique, qui reste dissous, et en *acide oxyypyromécazonique*, qui reste insoluble (voy. *Acide hydroypyroméconique*).

## BIBLIOGRAPHIE

### DES ACIDES $C^{10}H^4O^6$ .

- ARPE. — Préparation de l'acide pyromucique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXVII, 238.  
 BEILSTEIN et SCHMELTZ. — Sur les pyromucates. *Ann. der Chem. und Pharm.*, Suppl., III, 275.  
 BIELER et TOLLENS. — Recherches sur le fucusol. *Soc. chim.* [3], III, 648.  
 BOUSSINGAULT. — Sur la composition de l'acide pyromucique. *Ann. chim. et phys.*, LVIII, 106.  
 BROWN. — Dérivés de l'acide pyromucique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXIV, 32, 41; *Bull. Soc. chim.*, 372 (1863).  
 CANZONERI et OLIVIERI. — Sur les acides pyromuciques mono- et dibromés et sur les produits de la distillation de leurs sels d'ammonium. *Soc. chim.*, XLIV, 307.  
 CAHOUS. — Acide pyromucique. *Ann. chim. et phys.* [3], XIX, 506.  
 FITTIG et HEINZELMANN. — Nouveaux dérivés de l'acide mucique. *Soc. chim.*, XXVIII, 79.  
 HILL. — Dérivés bromés de l'acide pyromucique. *Soc. chim.*, XLI, 507.  
 HILL et SANGER. — Acides pyromuciques substitués. *Soc. chim.*, XLV, 197; XLVII, 139.  
 HIRZEL. — Sur la préparation de l'acide pyromucique. *Soc. chim.*, VII, 190.  
 HOUTOU-LABILLARDIÈRE. — Sur un nouvel acide produit pendant la calcination de l'acide mucique. *Ann. chim. et phys.*, IX, 365 (1818).  
 IHLÉE. — Recherches sur l'acide pyromucique. *Soc. chim.*, XXX, 471.  
 KLINKHARDT. — Dérivés de l'acide mucique et de l'acide déhydromucique. *Soc. chim.*, XXXVII, 313.  
 LIÈS-BODARD. — Action du perchlorure de phosphore sur l'acide pyromucique. *Compt. rend. Acad. des Sc.*, XLIII, 391.  
 LIMPRICHT. — Composés se rattachant à l'acide pyromucique. *Soc. chim.*, XIII, 57.  
 — Acides mucique et pyromucique. *Soc. chim.*, XIX, 453. — Action du brome sur l'acide pyromucique. *Ibid.*, 461.  
 LIMPRICHT et RHODE. — Distillation du pyromucate de baryum. *Soc. chim.*, XIII, 527.  
 MAQUENNE. — Fucusol et méthylfucusol. *Ann. chim. et phys.* [6], XXII, 76.  
 ODERNHEIMER. — Action de l'hydroxylamine sur les acides méconique, coménique et pyroméconique. *Soc. chim.*, XLIV, 407.  
 OLIVIERI et PERATONER. — Acides pyromuciques. *Gazzetta chim. ital.*, XIX, 633.  
 OST. — Dérivés de l'acide pyroméconique. *Soc. chim.*, XXXIII, 479.  
 ROBQUET. — Acide pyroméconique. *Ann. chim. et phys.* [2], V, 283; LI, 236.  
 SERTUERNER. — Sur l'acide méconique. *Ann. der Phys. v. Gilbert*, LVII, 173.  
 SCHEELÉ. — *Mémoires de Scheele*, II, 76.  
 SCHIFF et TASSINARI. — Sur un acide bromopyromucique. *Soc. chim.*, XXXI, 449.

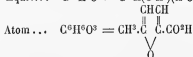
- SCHWANERT. — Sur l'acide pyromucique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXVI, 257.  
 SCHWANERT et SCHULZ. — Acide pyromucique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXIX, 63; *Rép. chim. pure*, 334 (1861).  
 STENHOUSE. — Sur le fucosol et l'acide pyromucique qui en dérive. *Soc. chim.*, XVII, 61.  
 TIEMANN. — Sur le dédoublement du chlorhydrate de glucosamine. *Soc. chim.*, XLIII, 278.  
 TÖNNIES. — Action du brome sur l'acide pyromucique. *Soc. chim.*, XXXII, 202.  
 — Relations entre les acides dibromopyromucique et mucobromique. *Soc. chim.*, XXXIV, 129.  
 TRONSDORFF. — Sur l'acide saccho-lactique et sa transformation en acide succinique. *Ann. de chim.*, LXXI, 77 (1809).  
 ULRICH. — Préparation de l'acide pyromucique. *Chem. News*, III, 116.

## II

ACIDES  $C^{12}H^6O^6$ .

## I. — ACIDE MÉTHYLPYROMUCIQUE.

Équiv...  $C^{12}H^6O^6 = C^{10}H(C^2H^3)(H^2O^2)(O^4)$ .



Il a été obtenu par Hill en oxydant le méthylfurfurole,  $C^{12}H^6O^4$ , qu'on retire de l'huile de bois, du fucosol, ou par déshydratation de l'isodulcite (Maquenne) :



On peut produire cette oxydation au moyen de la potasse alcoolique; mais il est préférable de recourir à l'emploi de l'oxyde d'argent humide (6 parties). Après une demi-heure de chauffe au bain-marie, on précipite l'argent dissous par un léger excès d'acide chlorhydrique et on épuise avec de l'éther; celui-ci abandonne à l'évaporation un produit qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau, en présence d'un peu de noir lavé (M.).

L'acide méthylpyromucique est en belles aiguilles incolores, fusibles à 108-109 degrés (H.); il fond donc beaucoup plus bas que l'acide pyromucique; par contre, il est plus soluble dans l'eau, la benzine et le chloroforme. Traité par l'eau de brome, en solution aqueuse, il fournit un acide acétonique, identique avec l'acide acétylacrylique de Wolff, réaction toute semblable à celle qui fournit l'aldéhyde fumarique en partant de l'acide pyromucique (Hill et Hendrixson). Avec le brome sec, il y a production de produits de substitution cristallisés (Hill).

Le sel d'argent,  $C^{12}H^5AgO^6$ , est peu soluble dans l'eau. Il cristallise dans l'eau bouillante; mais celle-ci l'altère par une ébullition prolongée (Hill).

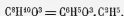


## II. — ACIDE CARBACÉTACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{12}H^6O^6$ .Atom...  $C^6H^6O^3$ .

Duisberg a décrit un éther qui peut être considéré comme un dérivé d'un acide carbacétacétique.

Cet éther,  $C^4H^4(C^{12}H^6O^6)$ , en atomes :



se prépare en refroidissant à la glace l'acétylacétate d'éthyle et en le saturant de gaz chlorhydrique sec; on abandonne le mélange à lui-même pendant un mois environ, à une température qui ne dépasse pas 8 degrés; il se dégage de l'acide carbonique en abondance. A la distillation fractionnée, on recueille de l'éther acétique, de l'acétone, de l'alcool, de l'eau; puis, finalement, un liquide bouillant à 290-295 degrés, ayant pour densité 1,136 à 27 degrés, et paraissant répondre à la formule d'un éther carbacétacétique. Il ne donne pas de coloration avec le chlorure ferrique.

## BIBLIOGRAPHIE

DUISBERG. — Études sur l'acétylacétate d'éthyle-carboacétylacétate d'éthyle. *Soc. chim.*, XXXVIII, 393.

HILL. — Méthylfurfuroï et acide méthylpyromucique. *Soc. chim.* [3], II, 122.

HILL et HENDRIXSON. — Constitution de l'acide méthylpyromucique. *Soc. chim.*, IV, 200.

MAQUENNE. — Méthylfurfuroï. *Ann. chim. et phys.* [6], XXII, 86.

## III

ACIDES  $C^{14}H^8O^6$ .

## I. — ACIDE PYROTRITARTRIQUE.

Équiv...  $C^{14}H^8O^6$ .

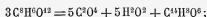
Atom...  $C^7H^8O^3 = CH^3.C.O.C.CH^3$   
 $\quad\quad\quad \parallel$   
 $\quad\quad\quad CH.C.CO^2H.$

SYN. — *Acide urique*. — *Acide diméthylfurfurane-carbonique*.

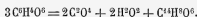
## HISTORIQUE. — PRÉPARATION.

L'acide pyrotritartrique a été découvert en 1868 par Wislicenus et Stadnicki dans la distillation sèche de l'acide tartrique, parmi les produits qui passent de 170 à 210 degrés; on recueille un liquide huileux, brun clair, qui se rem-

plit d'aiguilles cristallines, renfermant de l'acide pyruvique, de l'anhydride pyrotartrique, de l'acide pyrotritartrique; ce dernier, qui se produit principalement lorsque l'opération est effectuée assez rapidement, ne se forme d'ailleurs qu'en très petite quantité : dans les cas les plus favorables, on en retire à peine un millième du poids de l'acide tartrique employé. Pour l'isoler on recueille par distillation fractionnée ce qui passe de 180 à 210 degrés; ce produit, qui cristallise déjà partiellement, est dissous dans l'eau bouillante; on filtre sur un filtre mouillé et on laisse cristalliser. Il se dépose de fines aiguilles jaunes qu'on purifie par de nouvelles cristallisations, en présence d'un peu de noir animal lavé. On peut admettre qu'il dérive de trois molécules d'acide tartrique, par perte d'eau et d'acide carbonique :



ou encore qu'il dérive de trois molécules d'acide pyruvique :



En effet, Böttiger a donné le nom d'*acide uvique* à l'acide qui accompagne les acides pyrotartrique et carbonique, lorsqu'on fait bouillir l'acide pyruvique avec une quantité de baryte insuffisante pour la neutralisation; or ce corps est identique avec l'acide pyrotritartrique.

L'acide pyrotritartrique prend encore naissance :

1° Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur l'acide carbopyrotritartrique,  $\text{C}^{16}\text{H}^8\text{O}^{10}$ , lequel perd une molécule d'acide carbonique (Harrow) :



2° Lorsqu'on chauffe au-dessus de son point de fusion l'isomère de l'acide carbuvique, l'acide méthronique (Fritz von Eyerna);

3° Lorsqu'on fait bouillir l'éther diacétosuccinique avec de l'acide sulfurique au dixième : il passe de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau, de l'alcool et un produit huileux, l'éther pyrotritartrique (Harrow) :



4° En attaquant, par un peu plus de son volume d'acide chlorhydrique fumant, l'acétonylacéto-acétate d'éthyle : il passe à la distillation, dans un courant de vapeur d'eau, une huile formée en majeure partie de pyrotritartrate d'éthyle (Paal) :



D'après les réactions qui précèdent, en se basant sur l'action du brome et de l'hydroxylamine, Paal considère l'acide pyrotritartrique comme l'acide  $\alpha$ -diméthyl- $\beta$ -furfurane-carbonique.

Pour le préparer, Böttiger chauffe à 140 degrés, pendant trois heures, un

mélange formé de parties égales d'acide pyruvique et d'acétate de sodium avec 2 parties d'anhydride acétique. En versant dans de l'eau le produit de la réaction, qui est très foncé, on obtient un soluté jaune, accompagné d'une matière huileuse; on fait bouillir le tout avec de la soude, jusqu'à dissolution complète, et on précipite par l'acide sulfurique. Le rendement est de 20 pour 100 environ.

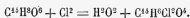
#### PROPRIÉTÉS.

L'acide pyrotritartrique se sépare de l'eau bouillante en cristaux aiguillés, vitreux; l'éther l'abandonne en prismes courts, assez gros; il fond à 135 degrés (H.) et se sublime à une température un peu plus élevée en prismes rectangulaires, aplatis, fusibles à 134 degrés (B.); il se volatilise aisément dans la vapeur d'eau. Il est fort peu soluble dans l'eau, car il exige 400 parties d'eau bouillante pour se dissoudre (S. et W.); par contre, il se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther.

Le mélange chromique donne de l'acide carbonique et de l'acide acétique; l'acide azotique étendu fournit de l'acide carbonique et de l'acide oxalique. La potasse caustique, l'anhydride acétique, le chlorure acétique, même à 140 degrés, n'ont pas d'action sur lui; il en est de même de l'amalgame de sodium. L'acide sulfurique, qui en contient quelques traces, prend à chaud une coloration rouge-cerise foncé (B.).

Le perchlorure de phosphore donne un chlorure que l'eau décompose en reproduisant le générateur et de l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on chauffe à 160-170 degrés, pendant deux heures, un mélange formé de 1 partie d'acide, 2 parties d'oxychlorure et 4 parties de perchlorure de phosphore, et qu'on verse le contenu des tubes dans de l'eau glacée, on enlève par l'éther un produit huileux, jaune, lourd, à odeur piquante, non distillable, paraissant prendre naissance d'après l'équation suivante :



Ce chlorure se résinifie à l'air humide, avec régénération partielle d'acide pyrotritartrique; sa solution alcoolique, en présence de la poudre d'argent, donne du pyrotritartrate d'éthyle (Paal et Dietrich).

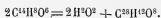
L'acide pyrotritartrique s'unit à l'hydroxylamine et à la phénylhydrazine pour engendrer des combinaisons cristallisées. Enfin, chauffé à 150-160 degrés, avec de l'eau, il perd de l'acide carbonique et se transforme en un corps bouillant à 187 degrés, l'acétonylacétone :



Soumis à la distillation, l'acide pyrotritartrique fournit de l' $\alpha$ -diméthylfurane,  $C^{13}H^8O^2$  (Dietrich et Paal) :



Il y a en même temps production d'un autre corps fusible à  $247^{\circ},5$ , l'*uritone*, paraissant avoir pour formule  $C^{28}H^{42}O^8$  :



L'acide pyrotritartrique est monobasique et ne fournit pas de sels acides. Ses sels alcalins et ceux des terres alcalines sont facilement solubles dans l'eau.

Le *pyrotritartrate de sodium*,  $C^{14}H^7NaO^6 + H^2O^2$ , est cristallisable (H.).

Le *sel de calcium*  $C^{14}H^7BaO^6 + 3H^2O^2$ , cristallise en aiguilles groupées en masses compactes et radiées (B.).

D'après Feist, il cristallise par évaporation en prismes renfermant une molécule d'eau; et, par le refroidissement, en aiguilles qui retiennent deux molécules d'eau.

Le *sel de baryum*,  $C^{14}H^7BaO^6 + 5Aq$ , obtenu en saturant directement une solution bouillante par le carbonate de baryum, est en cristaux confus, perdant leur eau de cristallisation à  $120$  degrés. Suivant Feist, il est en aiguilles aplaties, assez solubles dans l'eau bouillante, ayant pour formule :



Le *sel de zinc*,  $C^{14}H^7ZnO^6 + 4H^2O^2$ , qui est caractéristique, se prépare en neutralisant l'acide en solution bouillante par l'oxyde de zinc. A l'évaporation, il se dépose en grands mamelons arrondis, cassants, plus solubles à froid qu'à chaud (B.).

Le *sel de mercure*, formé par double décomposition, est sous forme d'un précipité qui se dissout à l'ébullition.

Le *sel d'argent*,  $C^{14}H^7AgO^6$ , est un précipité blanc, volumineux, jaunissant rapidement à la lumière, susceptible de cristalliser en petits prismes transparents.

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{14}H^8O^6)$ , préparé avec le sel et l'iodure d'éthyle, est un liquide bouillant à  $208$  degrés, fort peu soluble dans l'eau (H.).

### Dérivés bromés.

En faisant réagir le brome sur l'acide pyrotritartrique en suspension dans l'eau, Böttinger n'a obtenu qu'un acétone bromé, volatil, et du bromoforme. Dietrich et Paal ont préparé des dérivés tétra et pentasubstitués.

#### Acide tétrabromopyrotritartrique.



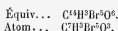
On expose pendant vingt-quatre heures, à une température ne dépassant pas  $15$  degrés, de l'acide pyrotritartrique sec à l'action de vapeurs de brome

pur; on transporte ensuite le produit de la réaction du dessiccateur dans une atmosphère sèche, au-dessus de chaux sodée. Lorsque la masse, d'abord colorée en rouge, est devenue blanche, on la fait cristalliser dans de l'acide acétique glacial; puis, finalement, dans un mélange de chloroforme et de ligroïne.

L'acide tétrabromé, ainsi préparé, cristallise en prismes fusibles à 161-162 degrés, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acétone, l'acide acétique, la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone, insolubles dans l'eau et dans la ligroïne. Il reproduit son générateur lorsqu'on attaque sa solution alcoolique par l'amalgame de sodium, en présence d'un peu d'eau et d'acide acétique. En solution étherée, il est attaqué par l'aniline et la phénylhydrazine. Ses sels sont très instables et décomposés par les solutions alcalines.

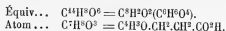
Le *tétrabromure d'acide pyrotritartrique tétrabromé* se prépare en dissolvant l'acide sec dans le brome sec. Au bout de quelque temps il se fait, par l'eau, un précipité auquel on enlève l'excès de brome par évaporation et qu'on fait cristalliser dans le chloroforme. Il cristallise en petits prismes, peu solubles à chaud dans la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, très solubles dans l'acide acétique, insolubles dans l'eau et la ligroïne, fusibles à 168-170 degrés; mais en fondant il perd à la fois du brome et de l'acide bromhydrique, puis se résinifie. L'amalgame de sodium le ramène à l'état d'acide pyrotritartrique. Ses sels sont instables.

#### *Acide pentabromopyrotritartrique.*



On chauffe en tubes scellés, à 100 degrés, l'acide tétrabromé avec un excès de brome. A l'ouverture des tubes, il se dégage de l'acide bromhydrique et il reste, à l'évaporation, une masse cristalline qu'on purifie dans l'acide acétique et dans un mélange de chloroforme et de ligroïne. Il est alors en cristaux fusibles à 197 degrés, solubles dans les dissolvants usuels, sauf l'eau et la ligroïne. Ses sels sont très instables.

## II. — ACIDE FURFUROPROPIONIQUE.



Il a été préparé par Baeyer en attaquant l'acide furfuracrylique,  $\text{C}^{14}\text{H}^6\text{O}^6$ , par l'amalgame de sodium :



Il se dépose sous forme de prismes fusibles à 50-51 degrés, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, possédant une forte odeur de cannelle. L'éther l'enlève

facilement à sa solution aqueuse; l'acide chlorhydrique le dissout avec une coloration jaune.

Il est attaqué par le brome à froid; la solution, privée de l'excès de brome par l'acide sulfureux, cède à l'éther un corps cristallin,  $C^{14}H^8O^8$ , que l'oxyde d'argent transforme en *acide furonique*,  $C^{14}H^8O^{10}$  :



C'est la marche suivie par Limpricht pour oxyder l'acide pyromucique, lequel fournit d'abord de l'aldéhyde fumarique, puis de l'acide fumarique; seulement, dans l'action du brome sur l'acide furfuropropionique, il ne se dégage pas d'acide carbonique.

### III. — ACIDE HYDROXYBENZOÏQUE.

Équiv...  $C^{14}H^8O^6$ .

Atom...  $C^7H^8O^3$ .

En oxydant l'acide oxyvitique,  $C^{18}H^8O^{10}$ , dans but de le convertir en acide oxytrimésique,  $C^{18}H^6O^{14}$ , Emmerling et Oppenheim ont découvert un isomère de l'acide pyrotritartrique, l'acide hydroxybenzoïque.

Pour effectuer cette oxydation, on ajoute l'acide oxyvitique, dissous dans le carbonate sodique, à une solution contenant 2 pour 100 de permanganate de potassium; on achève l'opération en élevant légèrement la température. L'addition d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique précipite l'acide formé, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau. Il se forme, comme produit secondaire, de l'anhydride carbonique, de l'acide acétique et de l'acide oxalique.

L'acide hydroxybenzoïque cristallise en aiguilles incolores, minces, fusibles à  $274^{\circ},3$  (corr.); sa solution aqueuse prend une coloration jaune par le perchlorure de fer. Fondu avec la potasse caustique, il perd simplement de l'eau et se convertit en acide benzoïque, réaction qui appartient aussi à l'acide uvique, d'après Böttinger.

Le *sel de calcium*,  $C^{14}H^7CaO^6 + H^2O^2$ , cristallise en petites aiguilles qui perdent leur eau de cristallisation à  $100^{\circ}$  degrés.

Le *sel d'argent*,  $C^{14}H^7AgO^6$ , est anhydre et notablement soluble dans l'eau, surtout à chaud.

### BIBLIOGRAPHIE

#### DES ACIDES $C^{14}H^8O^6$ .

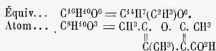
- BAEYER. — Recherches sur le furfural: acide furfuropropionique. *Soc. chim.*, XXVIII, 382.  
 BÖTTINGER. — Décomposition de l'acide pyruvique par la baryte, en solution acide. *Soc. chim.*, XXII, 554.  
 — Sur la formation de l'acide uvique. *Soc. chim.*, XXXVI, 166.  
 — Action du brome sur l'acide pyrotritartrique. *Soc. chim.*, XLIII, 318.

- DIETRICH et PAAL. — Sur quelques dérivés de l'acide pyrotritartrique. *Soc. chim.*, XLVIII, 435, 589.
- EMMERLING et OPPENHEIM. — Sur un nouvel acide hydroxybenzoïque. *Soc. chim.*, XXVI, 394.
- EYNERN (Fritz von). — Acides méthronique et uvique. *Soc. chim.* [3], III, 99.
- FEIST. — Sels des acides uvique, carbuviq. et éthylocarbuviq. *Soc. chim.* [3], III, 100.
- HARROW. — Sur les produits de la saponification sulfurique de l'éther diacétosuccinique, les acides carbopyrotritartrique et pyrotritartrique. *Soc. chim.*, XXXV, 309.
- Sur les acides pyrotritartrique ou uvique et carbopyrotritartrique. *Soc. chim.*, XXXVI, 671.
- PAAL. — Constitution de l'acide pyrotritartrique. *Soc. chim.*, XLVIII, 434.
- Sur les dérivés de l'acétophénone-acéto-acétate d'éthyle et de l'acétonylacéto-acétate d'éthyle. *Soc. chim.*, XLV, 614.
- STADNICKI et WISLICEUS. — Sur l'acide pyrotritartrique, nouvel acide obtenu dans la distillation sèche de l'acide tartrique. *Soc. chim.*, X, 487.

## IV

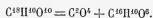
ACIDES  $C^{16}H^{10}O^6$ .

## ACIDE MÉTHYLUVIQUE.



SYN. — *Acide méthylpyrotritartrique.*

Il a été obtenu par Dietzel en chauffant à 240-250 degrés l'acide méthylméthronique :



Il cristallise dans l'eau en petites aiguilles pointues; dans les autres dissolvants, en prismes tronqués obliquement; il fond à 98 degrés; sous l'eau, à 85 degrés, et peut être sublimé totalement à 100 degrés. Il est moins soluble dans l'eau que son générateur; on le volatilise aisément dans la vapeur d'eau; il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, etc., ainsi que dans l'acide sulfurique concentré; ce dernier le précipite de sa solution aqueuse, et l'acide chlorhydrique de sa solution alcoolique (Dietzel).

A la distillation, il se dédouble partiellement en gaz carbonique et en *diméthyle-cétopentène*,  $C^{14}H^{10}O^2$ , liquide qui distille à 118-119 degrés.

Le *sel de baryum*,  $C^{16}H^0BaO^6 + 2H^2O^2$ , cristallise en prismes orthorhombiques ou en prismes transparents à quatre pans; il perd son eau de cristallisation à 80 degrés.

Le *sel de calcium*,  $C^{16}H^0CaO^6 + 2H^2O^2$ , est en tables brillantes, insolubles dans l'alcool, perdant à 100 degrés leur eau de cristallisation.

Le *sel d'argent*,  $C^{16}H^0AgO^6$ , cristallise dans l'eau bouillante en petites rosettes jaunâtres, noircissant à 100 degrés.

L'*ether éthylique*,  $C^4H^4(C^{16}H^{10}O^6)$ , est une huile incolore, à odeur d'anis, insoluble dans l'eau, plus dense que ce liquide, bouillant à 218-220 degrés (D.).

## BIBLIOGRAPHIE

DIETZEL. — Sur les acides méthylméthronique et méthyluvique, dérivés de l'acétylacétate d'éthyle et de l'acide pyrotartrique. *Soc. chim.* [3], III, 100.

## V

ACIDES  $C^{18}H^{12}O^6$ .

## ACIDE FURFUROVALÉRIANIQUE.

Équiv...  $C^{18}H^{12}O^6 = C^8H^2O^3(C^{10}H^{10}O^4)$ .  
 Atom...  $C^9H^{12}O^3 = C^4H^3O.(CH^3)^4.CO^2H$ .

Obtenu par Baeyer et Tönnies en soumettant à l'action de l'amalgame de sodium l'acide furfurangélique,  $C^{18}H^{10}O^6$ , liquide huileux, que Tönnies a transformé en *acide butyrofurfuronique*,  $C^{18}H^{12}O^{10}$ , au moyen du brome et de l'oxyde d'argent.

L'acide furfurovalérianique est un liquide incolore, doué d'une odeur désagréable; il peut être distillé sans décomposition.

## BIBLIOGRAPHIE

BAEYER et TÖNNIES. — Sur l'acide furfurangélique et le furfurobutylène. *Soc. chim.*, XXX, 79.  
 TÖNNIES. — Transformation de l'acide furfurangélique en acide furfurovalérianique. *Soc. chim.*, XXXIII, 128.

## VI

ACIDES  $C^{20}H^{14}O^6$ .

## ACIDE DIALLYLACÉTYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{20}H^{14}O^6 = C^8H^4(C^6H^5)^2O^6$ .  
 Atom...  $C^{10}H^{14}O^3 = CH^3.CO.C(C^3H^5)^2.CO^2H$ .

L'allylacéto-acétate d'éthyle dissout le sodium avec dégagement d'hydrogène et formation de sodium-allylacéto-acétate d'éthyle; ce dernier corps, en réagissant sur l'iodure ou le bromure d'allyle, donne de l'iodure ou du bromure de sodium et du diallylacéto-acétate d'éthyle.



Cet éther éthylique,  $C^4H^4(C^{20}H^{14}O^6)$ , en atomes :



prend également naissance, suivant Hoffmann, à côté de l'éther allylacététique, lorsqu'on attaque par l'iodure d'allyle et le zinc l'éther acétylacétique.

C'est un liquide incolore, huileux, doué d'une odeur particulière peu prononcée, ayant pour densité 0,948 à 17°,5, bouillant sans décomposition à 239-241 degrés.

Comme tous les éthers acétylacétiques substitués, il subit sous l'influence des alcalis deux sortes de réactions : la première fournit le diallylacétone, la seconde les acides acétique et diallylacétique.

## BIBLIOGRAPHIE

HOFMANN (O.). — Action de l'iodure d'allyle sur l'éther acétylacétique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCI, 77.

WOLFF. — Sur l'éther diallylacétique et ses dérivés. *Soc. chim.*, XXX, 256.

## VII

### ACIDES $C^{22}H^{16}O^6$ .

#### ACIDE CAMPHOCARBONIQUE.

Équiv...  $C^{22}H^{16}O^6$ .

Atom...  $C^{11}H^{16}O^3 = (C^{10}H^{15}O).CO^2H$ .

#### PRÉPARATION.

Il a été obtenu en 1868 par Baubigny en étudiant l'action du gaz carbonique sur le camphre sodé.

On dissout 150 grammes de camphre ordinaire dans 50 centimètres cubes de toluène et on ajoute par petites portions, dans la solution chauffée vers 90 degrés, 16 à 17 grammes de sodium, puis on fait passer dans la masse un courant de gaz carbonique sec; le mélange épaissi est alors vigoureusement agité avec de l'eau. Par le repos, il se sépare en deux couches : l'une est constituée par du toluène retenant en dissolution du camphre et du bornéol; l'autre, aqueuse, contenant l'acide camphocarbonique. En abandonnant cette dernière à elle-même, elle se trouble peu à peu et laisse déposer un peu de bornéol; on la filtre et on précipite par l'acide chlorhydrique; le précipité est lavé avec un peu d'eau et repris par l'éther, qui l'abandonne à l'évaporation sous forme de cristaux (B.).

La théorie de ces réactions est très simple :

1° Le sodium attaque le camphre à la manière d'un aldéhyde, avec production de camphre et de bornéol sodés :



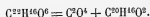
2° L'acide carbonique se fixe sur le camphre sodé :



Suivant Kachler et Spitzer, on obtient encore l'acide camphocarbonique lorsqu'on chauffe pendant six heures à 120 degrés, dans un courant de gaz carbonique et en présence du sodium, l' $\alpha$ -dibromocamphre,  $\text{C}^{20}\text{H}^{14}\text{Br}^2\text{O}^2$ , qu'on prépare lui-même en chauffant au réfrigérant ascendant une solution chloroformique de camphre monobromé avec la quantité théorique de brome. Le  $\beta$ -dibromocamphre, traité de la même manière, ne donne que des produits résineux.

#### PROPRIÉTÉS.

L'acide camphocarbonique cristallise en aiguilles blanches, brillantes, ou en prismes clinorhombiques, fusibles à 118-119 degrés (B.), à 123-124 degrés (K. et S.); déjà, à cette température, il éprouve une légère décomposition, car il se dégage quelques bulles gazeuses et le point de fusion s'abaisse au-dessous de 100 degrés, le produit répandant alors manifestement l'odeur du camphre. A une température plus élevée, il se scinde nettement en acide carbonique et en camphre ordinaire :



Il est peu soluble dans l'eau chaude, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Sa solution alcoolique dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée :

$$\alpha_r = + 57 \text{ degrés (environ).}$$

Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, mais l'eau le précipite de cette dissolution. Chauffé avec de l'acide azotique, il engendre de l'acide camphorique et de l'acide camphoronique. Saturé par de l'eau de baryte, il donne un sel cristallisé en aiguilles, auquel Kachler et Spitzer donnent pour formule  $\text{C}^{44}\text{H}^{20}\text{Ba}^2\text{O}^{12}$ .

Le *sel sodique*, préparé par l'action du sodium sur l'acide en solution étherée, serait constitué par des aiguilles blanches, solubles dans l'eau, ayant pour composition  $\text{C}^{44}\text{H}^{24}\text{NaO}^{12}$ , ce qui conduirait à doubler la formule de l'acide camphocarbonique (K. et S.).

## CAMPHOCARBONATES.

Suivant Baubigny, l'acide camphocarbonique est un acide monobasique, qui donne avec les bases des sels bien définis et stables à la température ordinaire.

Le sel d'ammonium se prépare en dissolvant l'acide dans l'ammoniaque aqueuse; en abandonnant le liquide à une évaporation lente, il se dépose des cristaux fort solubles dans l'eau, d'apparence soyeuse, mal définis.

Les sels de potassium et de sodium sont également fort solubles. Une solution très alcaline de camphorate de potassium ne présente pas trace de décomposition après une demi-heure de chauffe à 100 degrés.

Le sel de plomb,  $C^{22}H^{15}PbO^6$ , est pulvérulent, à peu près insoluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique. On le prépare par double décomposition en mélangeant des solutions alcooliques d'acide libre et d'acétate neutre de plomb.

Le sel d'argent se précipite lorsqu'on mélange des solutions aqueuses concentrées d'un camphocarbonate alcalin et d'azotate d'argent. Il se dépose sous forme de croûtes mamelonnées lorsqu'on verse à froid dans une solution aqueuse d'acétate d'argent, additionnée d'acide acétique, de l'acide camphocarbonique dissous dans de l'acide acétique faible. Il est peu stable, car il noircit à la lumière (B.).

Lorsqu'on fait réagir à froid quatre molécules de perchlorure de phosphore sur une molécule d'acide camphocarbonique et qu'on reprend le produit de la réaction par l'eau glacée, il se sépare en liquide huileux qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 45 degrés, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone. Ce corps, qui a pour formule  $C^{22}H^{14}Cl^4$ , ou peut-être une formule double, se décompose à la distillation; il n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique, l'eau et la potasse, même à 100 degrés; l'amalgame de sodium est sans action sur lui (K. et S.).

## ANHYDRIDES CAMPHOCARBONIQUES.

Chauffe-t-on l'acide camphocarbonique avec du chlorure acétique, il se dégage de l'acide chlorhydrique; en chassant au bain-marie l'excès de réactif, une affusion d'eau laisse comme résidu une masse d'abord butyreuse, puis cristalline, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

Ce corps, qui répond à la formule  $C^{44}H^{28}O^8$ , cristallise en aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 195-196 degrés.

L'eau ne l'altère pas à 90 degrés; chauffé à 120 degrés avec une lessive de potasse, il se dissout, mais reparait sans altération par l'addition d'un acide. Il n'est pas attaqué par le perchlorure de phosphore. L'acide nitrique concentré le convertit en acides camphorique et camphoronique.

Lorsqu'on traite à froid une solution chloroformique d'acide camphocarbo-

nique par l'anhydride phosphorique, on obtient à l'évaporation, après quelques semaines d'action, un autre anhydride qui répond à la formule  $C^{44}H^{30}O^{10}$ . On le purifie par dissolution dans la potasse, précipitation par un acide et cristallisation dans l'éther.

Il est alors en belles aiguilles blanches, fusibles à 265 degrés, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Chauffé avec de l'eau de baryte, il fournit un sel ayant pour composition  $C^{44}H^{29}BaO^{10}$ ; le chlorure d'acétyle lui enlève une molécule d'eau, ce qui fournit l'anhydride  $C^{44}H^{28}O^8$ .

*Acide chlorocamphocarbonique.*

Équiv...  $C^{22}H^{15}ClO^6$ .

Atom...  $C^{44}H^{15}ClO^3$ .

Obtenu par R. Schiff et Puliti en faisant passer un courant de chlore dans une solution aqueuse d'un camphocarbonate alcalin. On le purifie en le dissolvant à plusieurs reprises dans l'ammoniaque et en le précipitant par l'acide sulfurique étendu.

Il est en flocons cristallins, qui fondent à 93-94 degrés en se décomposant. Chauffé au bain-marie, il dégage de l'acide carbonique et il reste finalement des prismes incolores, fusibles à 93-94 degrés, ayant la composition d'un camphre monochloré.

*Acide bromocamphocarbonique.*

Équiv...  $C^{22}H^{15}BrO^6$ .

Atom...  $C^{44}H^{15}BrO^3$ .

Lorsqu'on ajoute une molécule de brome à une molécule d'acide camphocarbonique bien refroidi, il se dégage de l'acide bromhydrique et il se forme un produit jaune, cristallin, soluble dans les lessives alcalines étendues; l'acide chlorhydrique en précipite une poudre cristalline, fusible à 109-110 degrés.

Ce dérivé bromé est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé graduellement, il se décompose; sa solution alcoolique, à l'ébullition, donne de l'acide carbonique et du camphre monobromé (Silva).

Les bromocamphocarbonates sont peu stables.

Le *sel de baryum*,  $C^{22}H^{14}BaBrO^6$ , est un précipité cristallin qu'on prépare en ajoutant à une solution d'acétate de baryum une solution ammoniacale d'acide libre, employé en excès.

Le *sel d'argent*,  $C^{22}H^{14}AgBrO^6$ , est également cristallin.

Ces deux sels ne se déposent que lentement avec des solutions étendues (S.).

BIBLIOGRAPHIE

BAUBIGNY. — Recherches sur le camphre et quelques-uns de ses dérivés. *Ann. chim. et phys.* [4], XIX, 221; *Soc. chim.*, X, 214.

- FRIEDEL. — Forme cristalline de l'acide camphocarbonique. *Ann. chim. et phys.* [4], XIX, 260.
- KACHER et SPITZER. — Préparation et propriétés de l'acide camphocarbonique. *Soc. chim.*, XXXVI, 39.
- Recherches sur les acides camphocarbonique et bornéol-carbonique. *Soc. chim.*, XXXVI, 454.
- Sur deux camphres bibromés isomériques. *Soc. chim.*, XXXVIII, 250; XL, 548.
- PULITI et SCHIFF. — Sur les camphres chloré et chloronitré. *Soc. chim.*, XLI, 90.
- SILVA. — Sur l'acide bromocamphocarbonique. *Soc. chim.*, XX, 561.
- ZÉPHAROVICH. — Cristallisation de l'acide camphocarbonique. *Zeitsch. für Chem.*, 565 (1879).

## VIII

ACIDES  $C^{40}H^{34}O^6$ .

## I. — ACIDE DIVALÉRYLENDIVALÉRIANIQUE.

Équiv...  $C^{40}H^{34}O^6$ .  
 Atom...  $C^{20}H^{17}O^3$ .

SYN. — *Acide divalérylène-dibutylène-carbonique.*

Le sodium se dissout dans l'éther isovalérianique, en ne dégageant que fort peu d'hydrogène; peu à peu le liquide jaunit; lorsque la réaction est terminée, on distille l'éther, on reprend le résidu par l'eau, qui laisse de côté un corps huileux et s'empare du sel de soude d'un acide cristallisable; pour isoler ce dernier, on acidule la liqueur avec de l'acide acétique et on l'épuise avec de l'éther qui s'empare de l'acide libre. D'après Greiner, la réaction qui lui donne naissance est la suivante :



C'est un acide faible, probablement un éther-acide, qui cristallise en tables rhomboïdales transparentes, fusibles à  $125^{\circ},5-128^{\circ},5$ , distillant sans altération à  $295^{\circ}$  degrés; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther; après sa fusion ou sa distillation, il reste amorphe, jaunit avec le temps, et se transforme partiellement en gouttelettes huileuses.

Le sel de sodium, qui se prépare directement, est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther; sa réaction est alcaline: l'acide carbonique le décompose. Sa solution donne avec les sels de zinc, de plomb et d'argent des précipités blancs, floconneux. Traité par l'iodure d'éthyle, vers  $180^{\circ}$  degrés, il fournit l'éther éthylique correspondant, liquide bouillant entre  $250^{\circ}$  et  $280^{\circ}$  degrés.

Le sel de baryum est incristallisable.

Le *sel de cuivre*, obtenu par double décomposition, est un précipité floconneux, d'un vert pâle, fusible à 80 degrés, insoluble dans l'alcool; à la dessiccation, il s'agglutine et se fonce en couleur.

## II. — ACIDE PYROLITHOFELLIQUE.

Équiv...  $C^{40}H^{36}O^8$ .  
Atom...  $C^{20}H^{36}O^8$ .

L'acide lithofellique,  $C^{40}H^{36}O^8$ , fournit à la distillation sèche un acide huileux, auquel Malaguti et Sarzeau ont donné le nom d'acide pyrolithofellique et qui paraît ne différer de son générateur que par une molécule d'eau :



Cet acide pyrogéné n'est pas autrement connu.

## III. — ACIDE DICHROMATIQUE.

Équiv...  $C^{40}H^{34}O^6$ .  
Atom...  $C^{20}H^{34}O^6$ .

Acide obtenu par Hoppe-Seyler en chauffant entre 200 et 250 degrés la chlorophyllane avec de la potasse caustique; le produit de la réaction, acidulé avec de l'acide chlorhydrique, est agité avec de l'éther, qui s'empare de l'acide libre, qu'on purifie en passant par les sels de soude et de baryum.

L'acide libre est rouge pourpre, fort peu stable. Sa solution étherée, qui est fluorescente, s'altère à l'air et prend une coloration plus foncée.

Le *sel de baryum* est une poudre rouge clair, insoluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'éther.

Ce sujet réclame de nouvelles recherches.

## BIBLIOGRAPHIE

- GEUTHER et GREINER. — Action du sodium sur l'éther valérique. *Soc. chim.*, VI, 218.  
GREINER. — Recherches sur les acides formique et valérique. *Soc. chim.*, VII, 503.  
HOPPE. — *Hoppe-Seyler's Zeitschrift physiologische Chemie*, IV, 194: acide dichromatique.  
MALAGUTI et SARZEAU. — Sur l'acide lithofellique. *Comp. rend. Acad. des Sc.*, XV, 518.

## CHAPITRE V

ACIDES  $C^{2n}H^{2n-8}O^6$ .

## GÉNÉRALITÉS.

Les acides organiques qui appartiennent à cette série viennent se ranger : les uns dans la série grasse, comme l'acide furfuracrylique, les autres dans la série aromatique, comme les acides oxybenzoïques. Il n'y a pas, en réalité, de ligne de démarcation entre tous ces acides : ils sont tous monobasiques; tous peuvent se préparer de la même manière, par exemple au moyen de l'élégante méthode synthétique de Perkin, etc. Toutefois, ceux de la série aromatique peuvent cumuler dans leur molécule une fonction nouvelle, la fonction phénolique; mais cette dernière est en réalité très rapprochée de la fonction alcoolique, car la différence ne porte que sur la manière dont s'opère la substitution : la molécule d'eau, ou, si l'on veut, dans la théorie atomique, l'oxydryle (OH), appartient-elle au noyau aromatique, on a un *acide-phénol*; appartient-elle à la chaîne latérale, on a un *acide-alcool* (1).

Ainsi, l'acide salicylique,  $C^{14}H^6O^6$ , est un acide monobasique et un phénol-monoatomique :



en atomes :



C'est un acide *ortho* possédant deux isomères de position, les acides *méta* et *para*.

Les acides phényllactiques,  $C^{18}H^{10}O^6$ , sont au contraire des *acides-alcools* :



en atomes (acide  $\beta$ ) :



Les *acides-phénols* dérivent par oxydation des alcools-phénols, comme les *acides-alcools* dérivent des alcools polyatomiques.

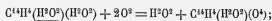
Ils prennent naissance dans plusieurs circonstances :

1<sup>re</sup> Lorsqu'on oxyde les *alcools-phénols* (Piria), par suite de la substitution

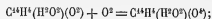
(1) Molécule d'eau alcoolique :  $(H^2O^2)$ .

Molécule d'eau phénolique :  $(\underline{H^2O^2})$ .

des éléments de l'eau de la molécule alcoolique par un égal volume d'oxygène. Tel est le cas de l'alcool saligénique qui fournit l'acide salicylique :



2° En oxydant les *aldéhydes-phénols*, comme l'aldéhyde salicylique :

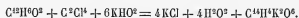


3° Par la fixation des éléments du gaz carbonique sur les phénols, en prenant pour intermédiaire des phénols sodés (Kolbe et Lautemann) :



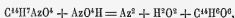
Il se forme de préférence, dans cette réaction synthétique, un dérivé *ortho*.

L'introduction de la molécule carbonique dans les phénols peut aussi avoir lieu en chauffant ces derniers avec du méthane perchloré et de la potasse alcoolique :

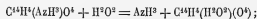


Ici, c'est l'acide *para* qui prend normalement naissance ;

4° Dans l'attaque, par l'acide nitreux, des acides-amidés, comme l'acide amidobenzoïque :

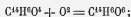


ce qui équivaut à remplacer les éléments de l'ammoniaque par ceux de l'eau :



5° Par l'oxydation des acides de la série aromatique.

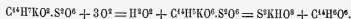
C'est ainsi que l'acide benzoïque peut fournir de l'acide oxybenzoïque :



oxydation qu'on réalise de plusieurs manières, notamment en faisant réagir les alcalis sur les dérivés chlorés des acides monobasiques, ou en fondant avec la potasse caustique les dérivés sulfonés correspondants :



6° Lorsqu'on fond avec un excès de potasse caustique les homologues du phénol, oxydation qui se fait mieux en chauffant les éthers-acides, sulfurique ou phosphorique, avec une solution alcaline de permanganate :





Les acides-phénols se comportent vis-à-vis des carbonates comme des acides monobasiques : ils ne fournissent dans ce cas que des sels monométalliques, l'hydrogène phénolique ne pouvant être chassé que par les bases puissantes, les bases alcalines et alcalino-terreuses; il en résulte, dans ce dernier cas, des sels bimétalliques, généralement peu solubles, décomposables par l'acide carbonique.

Chauffés au rouge avec de la baryte, les acides-phénols se dédoublent en phénols et anhydride carbonique; cette décomposition s'effectue aisément avec les acides *ortho* et *para* lorsqu'on les chauffe à 220 degrés avec de l'acide chlorhydrique concentré, tandis que cette transformation n'a pas lieu avec les dérivés *méta*; ces derniers, chauffés avec de l'acide sulfurique, engendrent des oxyanthraquinons :



Les acides-phénols, comme les acides-alcools, fournissent des produits de substitution avec les halogènes, l'acide nitrique, etc.

Les acides *ortho* se distinguent de leurs isomères de position par plusieurs particularités, telles que les suivantes : ils sont solubles à froid dans le chloroforme, se volatilisent facilement dans la vapeur d'eau, donnent des solutions aqueuses colorables en bleu ou en violet avec le perchlorure de fer, coloration qui persiste dans plusieurs de leurs dérivés.

Tous ces acides sont susceptibles, à la manière des acides monobasiques, d'engendrer des éthers, qui jouissent de propriétés analogues à celles qui appartiennent aux éthers des oxyacides  $\text{C}^{2n}\text{H}^{2n}\text{O}^6$  (voy. *Éthers*).

Dans la neutralisation par les bases, c'est l'acide *ortho* qui dégage le moins de chaleur; toutefois, la chaleur dégagée par la première molécule basique est sensiblement égale pour les trois isomères (12,80; 12,99; 12,73); mais elle est très faible pour la deuxième molécule avec l'acide *ortho*, et relativement très élevée avec les acides *méta* et *para*. C'est ce qui explique pourquoi l'acide salicylique (acide *ortho*) se comporte vis-à-vis du bleu d'aniline soluble comme un acide monobasique, tandis que l'acide p-oxybenzoïque paraît jouer le rôle d'un acide bibasique avec le même réactif (Engel).

Les acides-alcools se distinguent des acides-phénols par leur plus grande solubilité dans l'eau, leur non-volatilité et leur stabilité moins considérable. On a exposé précédemment leurs modes généraux de préparation. Comme les acides-alcools appartenant à la série grasse, ils sont susceptibles d'engendrer des dérivés lactoniques.

## I

ACIDES  $C^{14}H^6O^6$ .

## I

## ACIDE FURFURACRYLIQUE.

Equiv...  $C^{14}H^6O^6 = C^8H^2O^3(C^6H^4O^4)$ .Atom...  $C^7H^3O^3 = C^4H^2O.CH : CH.CO^2H$ .

Il a été préparé synthétiquement par Baeyer en chauffant à l'ébullition, pendant huit heures, 1 partie de furfurol avec 2 parties d'acétate sodique et 4 parties d'anhydride acétique :



Par le refroidissement, le mélange se prend en une masse cristalline, soluble dans une lessive de soude; additionnée d'acide chlorhydrique, la solution alcaline fournit un abondant précipité, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante, en présence d'un peu de noir lavé.

Gibson et Kahnweiler conseillent de chauffer pendant dix heures à 160-170 degrés, au réfrigérant ascendant, 2 parties de furfurol avec 3 parties d'acétate de sodium fondu et autant d'anhydride acétique; on reprend par une solution diluée de carbonate sodique et on précipite l'acide par l'acide chlorhydrique; on le fait cristalliser dans l'eau bouillante. Suivant Schmidt, on obtient l'acide de Baeyer lorsqu'on traite par l'oxyde d'argent la furfuracroléine,  $C^{14}H^6O^4$ .

L'acide furfuracrylique cristallise en aiguilles incolores, fragiles, pouvant atteindre plusieurs centimètres de longueur; il possède une odeur de cannelé, fond à 135 degrés et distille avec la vapeur d'eau. Il exige 500 parties d'eau froide pour se dissoudre et beaucoup moins d'eau bouillante; les acides chlorhydrique et sulfurique le dissolvent avec une couleur verte, assez stable.

L'amalgame de sodium le convertit en acide furfuropropionique,  $C^{14}H^8O^6$ .

En faisant réagir l'iodure de méthyle en excès sur le furfuracrylate d'argent, on obtient l'éther méthylfurfuracrylique,  $C^8H^2(C^{14}H^6O^6)$ . Ce corps, qui est isomérique avec l'essence de *Gaultheria procumbens*, possède une odeur aromatique agréable; il bout à 227-228 degrés et se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, la benzine et la ligroïne. Chauffé avec une dissolution ammoniacale concentrée, il se transforme en *furfuracrylamide*,  $C^{14}H^5(AzH^3)O^4$ , composé qui cristallise dans l'eau chaude en écailles perlées, fusibles à 168-169 degrés (G. et K.).

Mis en suspension dans dix fois son poids de sulfure de carbone, et additionné de brome sec (deux molécules), l'acide furfuracrylique dégage de l'acide bromhydrique; la liqueur légèrement chauffée devient limpide, prend une teinte rouge foncé et laisse déposer des cristaux d'acide tribromofurfuropropionique,  $C^{14}H^5Br^3O^6$ . Ce dérivé est en petits prismes obliques, peu solubles à froid dans la benzine et le sulfure de carbone, dégageant à chaud de l'acide bromhydrique; à l'ébullition, l'eau le décompose en gaz carbonique, acide bromhydrique et bromofurfurbrométhylène :



Il se fait dans cette réaction un peu du dérivé suivant.

*Acide bromofurfuracrylique.*

Équiv...  $C^{14}H^5BrO^6$ .

Atom...  $C^7H^5BrO^3$ .

Il se prépare en faisant réagir la poudre de zinc sur une solution alcoolique d'acide tribromofurfuropropionique (G. et K.).

Il cristallise en prismes déliés, peu solubles dans l'eau froide, facilement dans l'alcool, l'éther et la benzine, ainsi que dans le chloroforme chaud; il est à peine soluble dans la ligroïne. Il fond à 176-177 degrés.

Le sel de sodium,  $C^{14}H^4BrNaO^6$ , est cristallisé, facilement soluble dans l'eau.

Le sel de baryum,  $C^{14}H^4BaBrO^6 + Aq$ , est un corps peu soluble à froid, plus soluble à chaud.

Le sel de calcium,  $C^{14}H^4CaBrO^6 + 3Aq$ , cristallise en plaques, peu solubles dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude.

Le sel d'argent,  $C^{14}H^4AgBrO^6$ , est un précipité anhydre, amorphe, insoluble dans l'eau.

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{14}H^5BrO^6)$ , s'obtient en chauffant au bain-marie, pendant trois heures, 5 parties d'acide dans l'alcool absolu (6,5 parties) avec 3 parties d'acide sulfurique concentré. Il cristallise dans l'éther ou dans la ligroïne en prismes plats, fusibles à 42 degrés, passant à 151-152 degrés sous la pression de 14 millimètres, facilement solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine et la ligroïne.

*Acide dibromofurfuracrylique.*

Équiv...  $C^{14}H^4Br^2O^6$ .

Atom...  $C^7H^4Br^2O^3$ .

Il prend naissance lorsqu'on chauffe à 130 degrés, dans un bain d'acide sulfurique, une capsule contenant de l'acide tribromofurfuropropionique; quand

il ne se dégage plus d'acide bromhydrique, on reprend le résidu par l'ammoniaque diluée; après décoloration par le noir lavé, il se dépose des aiguilles de dibromofurfuracrylate d'ammonium (G. et K.).

L'acide libre, qui fond à 178-179 degrés, est à peine soluble dans l'eau, même à chaud, facilement dans l'alcool et dans l'éther.

Le sel de potassium,  $C^{14}H^3KBr^2O^6$ , cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau froide.

Le sel de baryum,  $C^{14}H^3BaBr^2O^6 + H^2O^2$ , cristallise en écailles nacrées, fort peu solubles dans l'eau, même à chaud.

Le sel d'argent est une poudre amorphe, également peu soluble.

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{14}H^4Br^2O^6)$ , se forme lorsqu'on chauffe pendant trois heures, au bain-marie, 4 parties d'acide libre avec 40 parties d'alcool absolu et 3 parties d'acide sulfurique concentré.

Il cristallise en aiguilles radiées, fusibles à 55-56 degrés, facilement solubles dans l'éther, l'alcool, la benzine, la ligroïne, le chloroforme et le sulfure de carbone (G. et K.).

## II

## ACIDE SALICYLIQUE.

Équiv...  $C^{14}H^6O^6 = C^{14}H^4(H^2O^2)(O^4)$ .

Atom...  $C^7H^6O^3 = OH.C^6H^4.CO^2H$ .

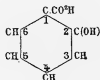


FIG. 98.

SYN. — Acide *o*-oxybenzoïque.

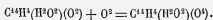
## FORMATION. — PRÉPARATION.

En 1834, Pagenstecher observa que l'eau distillée d'ulmaire (*Spiraea ulmaria*) devait son odeur aromatique à une huile essentielle qui possédait la singulière propriété de prendre une coloration violette sous l'influence des persels de fer. Le même principe fut retrouvé en 1838 par Piria en oxydant la salicine au moyen du mélange chromique; il lui donna le nom d'*hydrure de salicyle*, reconnu qu'il était isomérique avec l'acide benzoïque et que la

potasse l'oxydait pour le transformer en *oxyde de salicyle* ou acide salicylique :



L'essence de *Spiræa ulmaria* n'est autre chose que l'aldéhyde d'un alcool-phénol, la *saligénine*,  $C^{14}H^4(\overline{H^2O^2})(H^2O^2)$ ; en sa qualité d'aldéhyde-phénol, elle doit donner un acide-phénol par oxydation :



C'est ce qui a lieu sous l'influence de la potasse : il se dégage de l'hydrogène et il y a formation de salicylate de potassium :



L'acide salicylique existe à l'état d'éther méthylique dans le *Gaultheria procumbens* (Cahours), et cet éther constitue presque complètement les essences de *Gaultheria punctata* et de *G. leucocarpa* (Köhler).

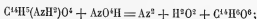
Il a été étudié par un grand nombre de chimistes, notamment par Beilstein, Berthelot, Bourgoin, Gerhardt, Kolbe et Lautemann, Schmitt.

Il prend naissance dans un grand nombre de réactions :

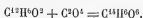
1° Dans l'oxydation par la potasse de la saligénine et de la salicine (Gerhardt); de l'aldéhyde salicylique (Piria); de la coumarine (Delalande); de l'indigo (Cahours); de l'o-crésol (Barlh); de l'acide o-toluolsulfoné (Anna Wolkow); de l' $\alpha$ -chlorocrésylsulfite de potassium (Vogt et Hénninger); de l'acide m-bromobenzolique (Hübner);

2° Dans la distillation du benzoate de cuivre (Etting); ou encore, en chauffant ce sel en tubes scellés, à 180 degrés, pendant trois heures, avec une petite quantité d'eau;

3° Par l'action de l'acide nitreux sur l'acide anthranilique ou acide o-amido-benzoïque (Gerland) :

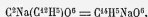


4° En fixant à chaud les éléments de l'anhydride carbonique sur le phénol par l'intermède des phénols sodés (Kolbe et Lautemann) :



Hentschel admet qu'il se forme d'abord du phénylcarbonate de sodium,  $C^2Na(C^{12}H^5)O^6$ , qu'un excès de phénol sodique transforme en phénol et en salicylate bisodique. R. Schmitt a démontré qu'en chauffant en tubes scellés, à 120-130 degrés, le phénylcarbonate sodique, il se transforme quantitativement en salicylate monosodique; et que, d'autre part, si l'on soumet à la distillation à 180-190 degrés, dans un gaz inerte, un mélange équimoléculaire de phénate

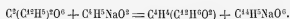
et de phénylcarbonate de sodium, il passe du phénol et il reste, comme résidu, du salicylate disodique. Dans la synthèse de Kolbe, il se produit donc d'abord du phénylcarbonate, sel qui se convertit par transposition moléculaire en salicylate monosodique :



lequel décompose le phénate en excès pour fournir du phénol et du salicylate disodique :

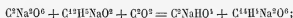


5° Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange de carbonate de phényle,  $\text{C}^2(\text{C}^{12}\text{H}^5)^2\text{O}^6$  et d'éthylate de sodium, ce qui donne du phénéthol pur et du salicylate neutre de sodium (Hentschel) :

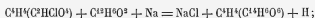


Même réaction lorsqu'on chauffe à 200 degrés le carbonate mixte d'éthyle et de phényle avec du phénate sodique (H.). Fondu avec de la soude, le carbonate de phényle donne vers 150 degrés du phénol et du salicylate de sodium ;

6° Lorsqu'on dirige un courant d'oxyde de carbone sur un mélange, chauffé à 200 degrés, de carbonate et de phénate sodiques (Schröder) :



7° Lorsqu'on attaque par le sodium un mélange équimoléculaire de phénol et d'éther chloroxycarbonique (Wilm et Wischin) :



8° En chauffant au-dessus de 100 degrés un mélange de phénol, de perchlorure de carbone et de potasse alcoolique (Tiemann et Reimer) :



Il se forme en même temps un peu d'acide p-oxybenzoïque ;

9° Lorsqu'on oxyde par le permanganate de potassium, d'après la méthode de Baumann, l'o-crésylsulfate de potassium (Heymann et Königs).

#### PRÉPARATION.

Pendant longtemps l'acide salicylique a été préparé au moyen de l'essence de *Gaultheria procumbens*. Il suffit de faire bouillir cette dernière, avec une dissolution faible de potasse, dans un appareil à reflux, jusqu'à saponification

complète; en sursaturant la liqueur par l'acide chlorhydrique, il se précipite de l'acide salicylique, qu'on lave à l'eau froide et qu'on purifie par cristallisation dans l'eau chaude (Cahours).

Aujourd'hui, on fabrique beaucoup plus économiquement l'acide salicylique par voie synthétique, c'est-à-dire au moyen du phénol et de l'acide carbonique, d'après le procédé de Kolbe, avantageusement modifié par Schmitt. Ce dernier chimiste a démontré que dans la réaction de Kolbe, il se produit d'abord du phénylcarbonate de sodium,  $C^6H^5NaO^2$ , sel qui se convertit par transposition moléculaire en salicylate monosodique, que le phénate en excès décompose à son tour pour fournir du salicylate disodé et du phénol libre :



Ces recherches théoriques, qui permettent de doubler le rendement en acide salicylique, conduisent au procédé suivant, actuellement utilisé dans l'industrie : on injecte par portions une quantité calculée d'acide carbonique dans du phénate de sodium bien sec placé dans des autoclaves, en ayant soin de refroidir les appareils; on chauffe ensuite pendant quelques heures à 120-130 degrés pour opérer la transformation totale du phénol en salicylate monosodique; le produit de la réaction est traité par l'acide chlorhydrique, ce qui fournit un produit brut, plus ou moins coloré, qu'il ne reste plus qu'à purifier (R. Schmitt).

Rautert purifie l'acide brut en le sublimant simplement dans la vapeur d'eau, surchauffée à 170 degrés. L'appareil consiste en une chaudière à doubles parois, dont l'intérieur est en communication : d'une part, avec un générateur de vapeur par l'intermédiaire d'un surchauffeur formé d'un serpentín en plomb plongé dans un bain de paraffine; de l'autre, avec un réfrigérant ascendant, muni d'un large tube en étain, l'espace compris entre les deux parois étant rempli de paraffine chauffée à 170 degrés. L'acide salicylique, contenu dans la chaudière, distille rapidement; on le recueille sous forme d'une bouillie blanche, qu'on exprime dans du papier exempt de fer. Vers la fin de l'opération, on élève la température des deux bains de paraffine jusqu'au voisinage de 185 degrés.

#### PROPRIÉTÉS.

L'acide salicylique cristallise dans l'eau chaude en fines aiguilles incolores, et dans l'alcool, à l'évaporation spontanée, en colonnettes appartenant au système monoclinique (Marignac); sa densité est de 1,443, de 1,4835 à 4 degrés (Schröder), de 1,437 (Colson). Il fond à 155-156 degrés (Hübner), et se sublime sans décomposition à une chaleur modérée, surtout dans la vapeur d'eau surchauffée; sa chaleur de combustion pour 1 gramme est de 5,162 calories (Stohmann).

Chauffé brusquement, il se dédouble partiellement en acide carbonique et en phénol; cette décomposition s'effectue lentement lorsqu'on le chauffe à

220-230 degrés avec de l'eau, plus facilement en présence des hydracides, ou de l'acide sulfurique étendu, vers 140-150 degrés (Graebe).

L'acide salicylique est peu soluble dans l'eau froide et dans le chloroforme, très soluble dans l'alcool et l'éther. Voici sa solubilité dans un litre d'eau, depuis zéro jusqu'à 75 degrés (Bourgoin) :

	Solubilité.	Diff. $\Delta_1$	Diff. $\Delta_2$	Diff. $\Delta_3$
Zéro.....	1.50	0.15	0.10	0
5°.....	1.65			
10°.....	1.90			
15°.....	2.25	0.35	0.10	0
20°.....	2.70	0.45	0.10	
25°.....	3.25	0.55	0.10	
30°.....	3.90	0.65	0.10	0
35°.....	4.65	0.75	0.10	0.05
40°.....	5.55	0.90	0.15	
45°.....	6.65	1.10	0.20	
50°.....	8	1.35	0.25	0.05
55°.....	9.80	1.80	0.45	0.20
60°.....	12.25	2.45	0.65	0.20
65°.....	15.55	3.40	0.85	0.20
70°.....	19.90	4.35	1.05	0.20
75°.....	25.50	5.60	1.25	0.20

Jusqu'à 35 degrés environ, la courbe de solubilité est représentée par une parabole, ayant pour expression :

$$S = 0,002 (t^2 + 10t + 750).$$

En portant l'origine des axes au point où les coordonnées ont pour valeur :

$$S = -5 \text{ et } t = 1,45,$$

l'équation devient :

$$t^2 = 500S,$$

parabole rapportée à son axe et à la tangente au sommet (Bourgoin).

Au-dessus de 35 degrés, la courbe change de nature, de telle sorte que la solubilité augmente dans une plus forte proportion que ne l'indique la formule ci-dessus : elle répond alors à une courbe ayant pour expression :

$$6S = 4t^3 + 15t^2 + 143t + 798,$$

dans laquelle  $S$  représente les poids dissous multipliés par 20, et  $t$  les températures diminuées de 45 degrés et divisées par 5. A 45 degrés, l'équation se simplifie, et on a :

$$t \times \frac{798}{6 \times 20} = 6,65.$$



En calculant, d'après cette équation du troisième degré, les solubilités entre 75 et 100 degrés, on obtient les valeurs suivantes pour un litre d'eau :

80°.....	32.55
85°.....	41.25
90°.....	51.80
95°.....	64.40
100°.....	79.25

Au-dessus de 75 degrés, la solution se prend en masse par le refroidissement.

A 15 degrés, 100 parties en poids d'éther, d'alcool à 90 degrés et d'alcool absolu dissolvent respectivement 50,47, 42,09 et 49,63 d'acide salicylique (Bourgoïn).

Il se dissout assez bien dans le chloroforme, ce qui le différencie et permet de le séparer de ses isomères *méta* et *para*.

Enfin, Bosc et Toussaint, Vulpius [*Jaresb.* 571 (1875); 758 (1878)] ont déterminé sa solubilité dans plusieurs dissolutions salines.

Il est digne de remarque que l'acide benzoïque se comporte vis-à-vis de l'eau de la même manière que l'acide salicylique (voy. *Acide benzoïque*, p. 645).

Le mélange chromique oxyde aisément l'acide salicylique, avec production d'acide carbonique, accompagné d'un peu d'acide formique (Kraut). Avec le chlore, il se fait des produits de substitution; avec le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique, on obtient du chloranile, ou quinon perchloré,  $C^{12}Cl^2O^4$ ; avec l'eau de brome, il y a production de tribromophénol bromé,  $C^{12}H^3Br^3O^3Br$ . L'acide azotique engendre des dérivés nitrés; s'il est concentré, il y a formation d'acide picrique.

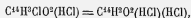
Le chlorure ferrique donne, dans une dissolution aqueuse, une coloration violette caractéristique, propriété qu'on met à profit pour rechercher et caractériser l'acide salicylique dans le vin (Yvon), l'urine (Portelle), la bière (Röse), etc., et pour le différencier de ses isomères. D'après Weith, une molécule d'acide salicylique empêche la précipitation de son équivalent de sulfate de cuivre (demi-molécule) par deux molécules de soude : en n'employant qu'une molécule de soude, il se précipite du salicylate de cuivre, qu'une seconde molécule de soude dissout facilement. Les acides m- et p-oxybenzoïques se comportent autrement : leur solution dans deux molécules de soude donne immédiatement un précipité persistant avec quelques gouttes d'une solution cuivrique, et la liqueur filtrée est exempte de cuivre.

Chauffé avec du phénol et du chlorure stannique, l'acide salicylique fournit, vers 120 degrés, de l'op-dioxybenzophénone,  $C^{26}H^{10}O^6$ ; avec la résorcine, vers 200 degrés, il y a formation de trioxybenzophénone.

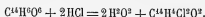
Il n'est pas réduit par l'acide iodhydrique (Kolbe et Lautemann); en solution neutre, l'amalgame de sodium est sans action sur lui, tandis que les solutions acides engendrent des matières résineuses, peut-être de la salirétine (Velden).

Lorsqu'on le distille avec le perchlorure de phosphore, il engendre un produit qui dérive à la fois de la fonction acide et de la fonction phénol, le *chlo-*

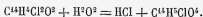
*rure de l'acide benzoïque chloré*, corps qui est à la fois un chlorure acide et un éther chlorhydrique du phénol (Chiozza) :



formé d'après l'équation suivante :



Ce chlorure est décomposé par l'eau en acide chlorhydrique et en acide benzoïque chloré :

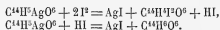


Le protochlorure  $PhCl^3$  donne un dérivé qui a pour formule  $C^{14}H^4ClPhO^6$  (Emery et Anschütz), tandis que le protobromure engendre de l'anhydride bromosalicylique.

Lorsqu'on chauffe le salicylate d'argent avec de l'iode, il se manifeste une vive réaction, avec production d'acides iodo et diiodosalicylique. La réaction principale, d'après Birnbaum et Reinherz, est la suivante :



L'acide diiodé et l'acide régénéré sont le résultat de réactions ordinaires :



L'acide salicylique libre est doué de propriétés antiseptiques qui le font employer actuellement dans plusieurs circonstances. D'après Kolbe, il est très efficace pour arrêter l'altération des liquides fermentescibles, propriété qui n'appartient pas à ses isomères. Il est employé en médecine comme médicament, surtout à l'état de salicylate sodique. Pris à l'intérieur, on le retrouve dans l'urine à l'état d'acide salicylurique.

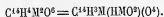
#### SALICYLATES.

Les bases forment, avec l'acide salicylique, deux sortes de composés :

1° Des *salicylates neutres*, monobasiques, en général solubles dans l'eau :

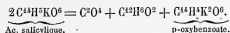


2° Des *salicylates basiques* ou bimétalliques, peu ou point solubles, résultant de la réaction des alcalis libres, répondant à la fois à la fonction acide et à la fonction phénol :



Les phénomènes thermiques qui accompagnent la formation de ces composés mettent en évidence la nature complexe de l'acide salicylique. En effet, neutralisé par la soude, l'acide salicylique dégage 12,8 calories pour le premier équivalent d'alcali, c'est-à-dire à peu près autant que pour un acide monobasique énergétique, l'acide acétique par exemple; mais au contact du second équivalent, il ne se dégage plus que 0,68 calorie, et même moins, si la liqueur est étendue.

Sous l'influence des alcalis et de la chaleur, les salicylates éprouvent des altérations et des transpositions moléculaires qui ont été étudiées par Ost et Velden. Ainsi, en remplaçant, dans le procédé de Kolbe, la soude par la potasse et en opérant à la température de 220 degrés, on n'obtient presque pas d'acide salicylique, mais surtout son isomère, l'acide p-oxybenzoïque. Cette circonstance est due à une décomposition que subit le salicylate potassique, lequel se transforme en p-oxybenzoate de potassium potassé,  $C^{14}H^3K(KHO^2)(O^1)$ , phénol et acide carbonique (Ost) :



En opérant à une température plus basse, comme dans le procédé de Schmitt, on obtient un mélange des deux isomères.

Chauffe-t-on le salicylate neutre de sodium à 220 degrés, il se dédouble nettement en gaz carbonique, salicylate disodé et phénol, conformément à l'équation ci-dessus : le phénol formé est pur, et le résidu contient exactement, à l'état bimétallique, la moitié de l'acide salicylique employé.

Les salicylates neutres de baryum, de strontium, de calcium et de magnésium se comportent comme le sel sodique sous l'influence de la chaleur (Ost).

D'après Velden, le salicylate de rubidium se transforme exactement comme le sel potassique sous l'influence de la chaleur, tandis que le salicylate de lithium se scinde nettement en phénol et en salicylate bimétallique, à une température de 250 degrés. Le sel de thallium, au-dessous de 300 degrés, se comporte comme le sel de sodium; au-dessus de cette température, il fond, dégage du phénol et laisse un résidu charbonneux, contenant à la fois de l'acide salicylique, de l'acide p-oxybenzoïque et de l'acide diphénylcarbonique,  $C^{16}H^6O^{10}$ . Enfin, en traitant de la même manière les salicylates des métaux alcalino-terreux, ainsi que ceux de fer, de manganèse, de cobalt, de nickel, de cadmium, de zinc et de plomb, Velden a constaté que tous ces corps fournissent du phénol, de l'anhydride carbonique et un salicylate basique.

Suivant Kupferberg, lorsqu'on chauffe à 290 degrés, dans un courant de gaz carbonique, le p-oxybenzoate neutre de sodium, il se dégage du phénol, et le résidu renferme un mélange d'acides salicylique et p-oxybenzoïque, dans lequel domine le premier; mais, si on élève la température au-dessus de 300 degrés, la proportion d'acide salicylique contenu dans les acides régénérés diminue graduellement : elle est de 40 pour 100 entre 300 et 320 degrés, et seulement de 20 pour 100 entre 220 et 240 degrés. La réaction est d'ailleurs complexe, car on observe la production des acides o-phénoldicarbonique et phénoltricarbo-

nique, obtenus par Ost en attaquant à chaud le salicylate disodé par le gaz carbonique.

Les sels que l'acide salicylique forme avec les bases organiques s'altèrent d'une manière analogue sous l'influence de la chaleur : le salicylate de méthylamine se dédouble à chaud en méthylamine, phénol et gaz carbonique ; le salicylate de tétréthylammonium fournit, vers 150 degrés, de la triéthylamine et du salicylate d'éthyle ; le sel de triéthylphénylammonium donne de la diéthylaniline et du salicylate d'éthyle, etc.

En présence d'un excès d'alcali, on observe des phénomènes d'un autre ordre. Chauffe-t-on une molécule d'acide salicylique avec trois molécules de potasse, ou une molécule de salicylate neutre avec deux molécules de potasse, ou encore une molécule de salicylate basique avec une seule molécule de potasse, il ne se produit aucune réaction jusqu'à 250 degrés ; vers 300 degrés, au bout de quinze minutes, la décomposition est complète ; il se fait du phénol potassé, du carbonate de potassium et de l'eau :



Avec quatre molécules de potasse, la décomposition est très lente, et elle n'a plus lieu en présence de six molécules, de telle sorte que la transformation de l'acide salicylique en acide p-oxybenzoïque n'a lieu que sous l'influence d'une ou deux molécules de potasse ; avec deux molécules et demie, on obtient encore un peu d'acide *para*, mais la majeure partie de l'acide salicylique se dédouble en phénol et en acide carbonique (Ost).

La soude en excès agit différemment : six molécules n'empêchent pas la décomposition d'une molécule d'acide salicylique ; après quinze minutes de chauffe à 15 degrés, la plus grande partie est dédoublée en phénate et en carbonate ; avec huit molécules, la réaction est très ralentie ; d'autre part, pour opérer la décomposition complète, il faut quatre molécules et non trois, comme dans le cas de la potasse (Ost).

Les salicylates ont été étudiés par plusieurs chimistes, notamment par Cahours, Piria, Hoffmann, Milone, Lajoux et Grandval, Velden, Marignac.

Le *salicylate d'ammonium*,  $C^{14}H^5(AzH^4)O^6$ , est en écailles ou en aiguilles d'un éclat satiné (Cahours). Il cristallise dans le système monoclinique avec un équivalent d'eau (Marignac).

D'après Pellizzari, l'acide salicylique sec n'absorbe qu'une molécule d'ammoniaque, tandis que les acides p-oxybenzoïque et nitrosalicylique en absorbent deux.

Le *salicylate de potassium*,  $C^{14}H^5KO^6 + Aq$ , se prépare en saturant l'acide libre par une solution de carbonate de potassium, évaporant à sec et reprenant le résidu par l'alcool concentré bouillant ; par le refroidissement, il se dépose des aiguilles soyeuses, incolores, brillantes, que le chlore et l'eau de brome convertissent en dérivés dichloré et dibromé (Cahours).

Hoffmann a obtenu un *salicylate acide* répondant à la formule :



Le *salicylate de lithium*, obtenu en neutralisant une solution d'hydrate de lithium par l'acide salicylique, se décompose vers 250 degrés en donnant des quantités presque théoriques de phénol et d'acide salicylique (Velden).

Le *salicylate de rubidium* se comporte comme le sel de potassium (V.).

Le *salicylate de baryum*,  $C^{14}H^5BaO^6 + H^2O^2$ , préparé en saturant l'acide libre par le carbonate de baryum, est en aiguilles courtes, soyeuses, peu solubles dans l'eau froide. Il ne perd son eau de cristallisation qu'à une température supérieure à 200 degrés (M.).

Le *salicylate basique*,  $C^{14}H^5Ba^2O^6 + 2H^2O^2$ , cristallise en aiguilles, peu solubles dans l'eau bouillante (P.).

Le *salicylate de strontium*,  $C^{14}H^5SrO^6 + H^2O^2$ , se dépose sous forme de beaux cristaux, nettement définis (M.).

Le *salicylate de calcium*,  $C^{14}H^5CaO^6 + H^2O^2$ , cristallise en octaèdres d'une grande beauté. Il est assez soluble dans l'eau.

Le *sel basique*,  $C^{14}H^5Ca^2O^6 + H^2O^2$ , se prépare en dissolvant de la chaux caustique dans de l'eau sucrée et ajoutant au soluté le sel précédent. Il se forme un précipité grenu, alcalin, à peine soluble dans l'eau, décomposable par le gaz carbonique (Piria). Il prend encore naissance lorsqu'on ajoute un lait de chaux dans une dissolution ammoniacale d'acide salicylique.

Le *salicylate de magnésium*,  $C^{14}H^5MgO^6 + 2H^2O^2$ , s'obtient en décomposant le sel barytique par le sulfate de magnésie. Il cristallise en fines aiguilles (M.).

Le *salicylate de zinc*,  $C^{14}H^5ZnO^6 + 3Aq$ , se prépare en saturant à chaud une solution d'acide salicylique avec de l'oxyde de zinc. Après filtration, il se dépose par le refroidissement de longues aiguilles, blanches, soyeuses, très brillantes, à saveur styptique et amère, soluble dans 20 parties d'eau à 20 degrés; ce sel est également très soluble dans l'esprit de bois, l'alcool et l'éther, insoluble à froid dans le sulfure de carbone et l'essence de térébenthine. La solution aqueuse, qui se colore en violet par les persels de fer, donne avec l'ammoniaque un précipité qui se redissout dans un excès de réactif. Lorsqu'elle est concentrée, elle fournit à chaud une poudre à peine soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, ayant pour formule  $C^{14}H^4Zn^2O^6$  (F. Vigier).

D'après Milone, lorsqu'on traite le salicylate de baryum par le sulfate de zinc, on obtient de magnifiques aiguilles, brillantes, retenant seulement une molécule d'eau, ayant par conséquent pour formule :



Le salicylate de zinc ne perd toute son eau de cristallisation qu'à une température de 150 degrés (V.).

Le *salicylate de cadmium*,  $C^{14}H^5CdO^6 + Aq$ , se prépare par double décomposition; au moyen du sulfate de cadmium et du sel de baryum. Aiguilles qui se décomposent déjà à 75-80 degrés (M.).

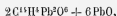
Le *salicylate mercureux*,  $C^{14}H^5Hg^2O^6$ , se prépare par double décomposition, en précipitant le salicylate de soude en excès par une solution aussi peu acide que possible d'azote mercureux; le précipité, lavé à l'eau bouillante, est sous forme d'une poudre amorphe. Traité par un grand excès d'éther, il abandonne

à ce véhicule de l'acide salicylique et se convertit en un sel basique (Lajoux et Grandval).

Le *salicylate mercurique*,  $C^{14}H^5HgO^6$ , prend naissance lorsqu'on précipite une solution étendue de salicylate sodique par l'azote mercurique; le précipité blanc, lavé sur un filtre, possède les propriétés des sels mercuriques.

Le *sel basique*,  $C^{14}H^4Hg^2O^6$ , s'obtient en traitant à l'ébullition l'acide salicylique par l'oxyde jaune de mercure. Après un lavage à l'eau et à l'éther, il reste une matière amorphe, d'une blancheur éclatante, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble dans le sel marin, l'iodure et surtout le cyanure de potassium (G. et L.).

Le *salicylate de plomb*,  $C^{14}H^5PbO^6 + Aq$ , a été préparé par Cahours en faisant bouillir l'acide salicylique avec de l'eau et du carbonate de plomb; il se dépose par le refroidissement sous forme d'aiguilles satinées, brillantes. Lorsqu'on verse une solution concentrée de salicylate alcalin dans un soluté concentré d'acétate de plomb, le même corps se dépose sous forme d'un précipité blanc, cristallin, soluble dans l'eau bouillante. L'ammoniaque le transforme à chaud en un sel basique ayant pour formule :



et cristallisant en lamelles (P.).

Le *salicylate de thallium*,  $C^{14}H^5TlO^6$ , s'obtient en saturant l'acide libre par le carbonate de thallium. Il est assez soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement sous forme d'aiguilles anhydres (Velden).

Le *sel basique*,  $C^{14}H^4Tl^2O^6$ , est pulvérulent, insoluble dans l'eau.

Le *salicylate de bismuth*,  $C^{14}H^5BiO^6$ , est un corps pulvérulent (Wolff).

Le *salicylate de cuivre*,  $C^{14}H^5CuO^6 + 2H^2O^2$ , est en aiguilles bleuâtres, très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Bouilli avec de l'eau, il fournit de l'acide salicylique et un sel basique, jaunâtre, ayant pour formule :



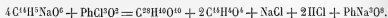
Le *salicylate double de cuivre et de potassium*,  $C^{14}H^4KCuO^6 + 2H^2O^2$ , cristallise en belles lamelles, d'un vert-émeraude, très solubles dans l'eau et les lessives alcalines, insolubles dans l'alcool (Marignac).

Le *sel double de cuivre et de baryum*,  $C^{14}H^4BaCuO^6 + 2H^2O^2$ , est sous forme d'une poudre cristalline.

Le *sel d'argent*,  $C^{14}H^5AgO^6$ , est un précipité blanc, fort peu soluble à froid; l'eau bouillante l'abandonne par le refroidissement en petites aiguilles très brillantes, appartenant au système clinorhombique (Marignac).

**Anhydrides salicyliques.****1° Acide salicylosalicylique.**Équiv...  $C^{28}H^{10}O^{10} = C^{14}H^4O^4(C^{14}H^6O^6).$ Atom...  $C^{14}H^{10}O^5 = O(C^6H^4.CO^2H)^2.$ Syn. — *Acide salicylique anhydre.* — *Salicylate de salicyle.*

Il a été préparé en 1852 par Gerhardt, en faisant réagir l'oxychlorure de phosphore sur le salicylate de soude sec. La réaction n'est pas très nette, car, même en employant des quantités calculées, soit 1 partie d'oxychlorure pour 6 parties de sel, il se dégage toujours de l'acide chlorhydrique provenant d'une action secondaire, avec formation de salicylide,  $C^{14}H^4O^4$  :



On l'obtient encore lorsqu'on chauffe pendant longtemps à 130-140 degrés l'acide salicylique avec du chlorure d'acétyle, ou l'acide acétosalicylique à 140-170 degrés.

L'acide salicylique anhydre est une masse amorphe, jaune clair, très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine; chauffé avec de l'eau, il se transforme en une masse emplastique, visqueuse; la solution alcoolique chaude le laisse déposer sous forme d'une huile épaisse, qu'on ne solidifie qu'à la longue, tandis que l'éther l'abandonne sous forme d'une masse emplastique, qui se durcit dans un air sec.

A la distillation, il se décompose en gaz carbonique, phénol et oxyde de phénylène,  $C^{12}H^4O^2$  (Märker); suivant Goldschmiedt, il se forme un composé,  $C^{26}H^8O^4$ , oxyde de carbonyle diphényle, qui paraît identique avec celui que Richter a préparé en faisant réagir l'oxychlorure de phosphore sur le salicylate basique de sodium.

L'eau bouillante, et surtout les lessives alcalines, le transforment en acide salicylique. Il se dissout dans les carbonates alcalins pour donner des sels qui sont précipités sous forme de flocons blancs par la soude et le chlorure de sodium; on peut régénérer de ces sels l'acide libre, sans aucun changement. L'ammoniaque aqueuse le convertit en salicylamide et en salicylate d'ammonium (Kraut).

**2° Acide trisalicylosalicylique.**Équiv...  $C^{56}H^{18}O^{18}.$ Atom...  $C^{28}H^{18}O^9.$ 

Il se forme lorsqu'on chauffe à 200 degrés l'acide acétosalicylique, jusqu'à ce que tout l'anhydride acétique se soit dégagé :



On distille ensuite le produit à 230-240 degrés, en arrêtant l'opération lorsqu'une goutte du produit distillé se trouble par l'eau; on épuise par l'eau bouillante, on dissout le résidu dans l'éther et on décolore au besoin par le charbon lavé.

Huile épaisse, d'un jaune clair, devenant rapidement solide et cassante dans le dessiccateur, ne se ramollissant plus que vers 70 degrés; elle est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, les lessives alcalines; elle donne à la distillation les mêmes produits que l'acide précédent (G.).

### 3° *Acide heptasalicylosalicylique.*

Équiv...  $C^{112}H^{34}O^{34}$ .

Atom...  $C^6H^4O^2$ .

Pour préparer ce corps, qui est le salicylide de Gerhardt, Kraut chauffe à 150 degrés, dans un appareil à reflux, 2 ou 3 parties de salicylate sodique pulvérisé avec 1 partie d'oxychlorure de phosphore, jusqu'à ce que le tout soit transformé en une masse viqueuse; on chasse l'excès de réactif dans un courant d'air sec à 110 degrés, on fait bouillir le produit, d'abord avec une lessive de soude étendue, puis avec de l'eau et enfin avec de l'éther pour enlever les dernières traces d'acide salicylique anhydre. Le résidu est dissous dans la benzine bouillante: en concentrant le soluté et en l'additionnant d'alcool absolu, il se dépose des flocons amorphes, qu'on dessèche sous la cloche sulfurique.

On obtient finalement une poudre blanche légère, insoluble dans l'eau, l'éther et l'alcool froids, solubles dans la benzine; l'alcool bouillant en prend une petite quantité qui se dépose par le refroidissement; il en est de même des lessives alcalines étendues; toutefois, la potasse bouillante finit par le convertir en salicylate. Chauffé à 200-220 degrés dans un courant d'hydrogène, il donne de l'oxyde de carbone, de l'acide salicylique et de l'oxyde de phényle.

Kraut admet qu'il se forme d'après l'équation suivante:



### 4° *Salicylide.*

Équiv...  $C^{11}H^4O^4$ .

Atom...  $C^7H^4O^2 = C^6H^4 \begin{matrix} \diagup C \\ | \\ \diagdown CO \end{matrix}$ .

L'acide salicylique se dissout à chaud dans l'oxychlorure de phosphore, en dégageant de l'acide chlorhydrique; la solution se trouble et laisse déposer de l'acide métaphosphorique; on décante le liquide, on chasse par la chaleur l'excès d'oxychlorure, on l'épuise par l'eau bouillante et on dissout le résidu



dans l'alcool absolu : la solution laisse déposer une matière résineuse, puis des cristaux constituant le salicylide de Schiff :



Le salicylide fond vers 200 degrés, mais il n'est en pleine fusion que vers 220 degrés ; par le refroidissement, il se prend en une masse vitreuse. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool absolu. Il ne donne avec le chlorure ferrique aucune coloration et le chlorure d'acétyle est sans action sur lui ; une lessive alcaline le transforme à chaud en acide salicylique. Peut-être sa formule doit-elle être doublée.

### 5° *Tétrasalicylide.*

Équiv...  $\text{C}^{56}\text{H}^{48}\text{O}^{18}$ .

Atom...  $\text{C}^{28}\text{H}^{24}\text{O}^9$ .

C'est le produit qui se dépose en premier lieu dans la préparation du salicylide de Schiff.

Masse résineuse, incolore, insoluble dans l'eau, commençant à se ramollir vers 200 degrés et ne devenant complètement liquide qu'à 230 degrés ; elle est peu soluble dans l'alcool bouillant, l'éther et la benzine ; le chlorure d'acétyle et le perchlorure de fer n'ont aucune action sur elle. A la distillation, on obtient du phénol de l'acide salicylique, le dérivé  $\text{C}^{26}\text{H}^8\text{O}^4(\text{G.})$ .

### ACIDE ACÉTOSALICYLIQUE.

Équiv...  $\text{C}^{18}\text{H}^8\text{O}^8 = \text{C}^4\text{H}^2\text{O}^2(\text{C}^{14}\text{H}^6\text{O}^6)$ .

Atom...  $\text{C}^9\text{H}^4\text{O}^4 = \text{C}^3\text{H}^2\text{O}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H}$ .

Ce composé, qui a été considéré par Gerhardt comme un anhydride mixte, se prépare en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'acide salicylique (Gilin), ou sur le salicylate de sodium (Gerhardt).

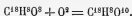
Il cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles légères, peu solubles dans l'eau froide, fondant à 118 degrés (K.). Il colore le chlorure ferrique, décompose les carbonates ; les acides le précipitent de ces solutions sans altération ; mais la baryte bouillante le transforme en acétate et en salicylate. Chauffé avec de l'ammoniaque, il fournit du salicylate d'ammonium, de l'acétamide, et non du salicylamide.

### ACIDE SALICYLOXYACÉTIQUE.

Équiv...  $\text{C}^{18}\text{H}^8\text{O}^{10}$ .

Atom...  $\text{C}^9\text{H}^4\text{O}^5 = \text{CO}^2\text{H}.\text{CH}^2.\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H}$ .

Il a été obtenu par Rössing en oxydant à une chaleur modérée l'acide  $\alpha$ -aldéhydo-phénoxyacétique par une solution alcaline de permanganate de potassium :



Il cristallise dans l'eau en aiguilles fusibles à 186-187 degrés; il est peu soluble dans l'eau froide, le chloroforme et la benzine, très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. L'eau de brome l'attaque lentement.

Le sel d'argent est pulvérulent.

## ACIDE BENZOSALICYLIQUE.

Équiv...  $C^{28}H^{10}O^8 = C^{14}H^4O^2(C^{14}H^6O^6)$ .

Atom...  $C^{14}H^{10}O^4 = C^7H^5O^2.C^6H^4.CO^2H$ .

SYN. — Benzoate de salicyle. — Salicylate de benzoyle.

Obtenu par Gerhardt en faisant réagir le chlorure benzoïque sur le salicylate de soude.

Il est sous forme d'une masse emplastique, difficile à purifier, soluble dans l'éther. L'eau bouillante le transforme facilement en un mélange d'acide benzoïque et d'acide salicylique.

A la distillation sèche, il fournit du benzoate de phényle et des produits solubles dans la potasse caustique (G.).

## PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'ACIDE SALICYLIQUE.

## Dérivés chlorés.

## 1° ACIDE CHLOROSALICYLIQUE.

Équiv...  $C^{14}H^5ClO^6 = C^{14}H^3Cl(H^2O^2)(O^4)$ .

Atom...  $C^7H^5ClO^3 = OH.C^6H^3Cl.CO^2H$ .



FIG. 99

SYN. — Acide (v-)m-chlorosalicylique.

Il a été préparé synthétiquement par Varnoldt en chauffant l'o-chlorophénol sodé,  $C^{12}H^4NaClO^2$ , avec une quantité équimoléculaire d'acide carbonique; la réaction a lieu à 140-150 degrés, avec dégagement de chaleur, lorsqu'on opère dans un autoclave, d'après la méthode Schmitt. La seule précaution à prendre est d'employer du chlorophénate sodique rigoureusement

desséché à 140-150 degrés dans un courant d'hydrogène et d'éviter toute trace d'humidité pendant la préparation.

Il est en longues aiguilles, fusibles à 178 degrés, sublimables sans altération dans un courant de vapeur. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'acide acétique ; sa solution aqueuse donne avec le chlorure ferrique une coloration violette. 1000 parties d'eau, à 3°, 8, n'en prennent que 0,8 pour 100.

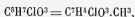
Le *sel de sodium*,  $C^{14}H^4ClNaO^6$ , est en petites lamelles, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de baryum*,  $C^{14}H^4ClBaO^6 + 3Aq$ , se dépose sous forme de belles aiguilles, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool.

Le *sel de plomb* est une masse cristalline, blanche, insoluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*,  $C^{14}H^4ClAgO^6$ , est un précipité blanc, insoluble dans l'eau, peu stable, car il noircit rapidement à la lumière (V.).

L'*éther méthylique*,  $C^3H^2(C^{14}H^5ClO^6)$ , en atomes :



cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 83 degrés, bouillant à 259-260 degrés (V.).

## 2° ACIDE P-CHLOROSALICYLIQUE.

Équiv...  $C^{14}H^5ClO^6$ .

Atom...  $C^7H^5ClO^3$ .

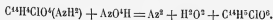


FIG. 100.

( $CO^2H : OH : Cl = 1.2.4$ ).

Il se prépare comme le précédent, au moyen du m-chlorophénol de sodium (V.).

On l'obtient encore au moyen du nitrochlorotoluène correspondant qu'on chauffe à 185 degrés, en tubes scellés, avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,1 ; on obtient ainsi l'acide p-chloro-o-nitrobenzoïque, qu'on transforme successivement en dérivé amidé par le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique ; ce dérivé est ensuite attaqué par l'acide azoteux :



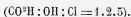
Il cristallise en aiguilles fusibles à 207 degrés, volatiles dans la vapeur

d'eau, sublimables avec une légère décomposition. Il est très soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'acide acétique, peu soluble dans l'eau. Le chlorure ferrique le colore en violet (V.).

3° ACIDE (a-)M-CHLOROSALICYLIQUE.



FIG. 101.



Il prend naissance :

1° Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution sulfocarbonique d'acide salicylique (Hübner et Brenken);

2° Lorsqu'on chauffe à 50 degrés, avec de l'eau et de l'acide azoteux, l'acide (a-)m-chloro-o-amidobenzoïque, fusible à 148 degrés (Hübner et Weiss);

3° En remplaçant par du chlore le groupe amidogène de l'acide (a-)m-amidosalicylique (Schmitt, Beilstein);

4° En chauffant à 140 degrés une solution alcoolique de p-chlorophénol avec de la potasse et du perchlorure de carbone (Hasse);

5° En chauffant à 140-150 degrés, dans un autoclave, le p-chlorophénol sodé avec une quantité calculée d'acide carbonique. (Varnoldt).

L'eau bouillante le dépose en petites aiguilles incolores, fusibles à 167°, 5, (B. et H.), à 168 degrés (V.), à 172 degrés (H. et Br.). Il est très soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'acide acétique glacial; il exige 1100 parties d'eau à 20 degrés pour se dissoudre et seulement 80 parties d'eau bouillante (Hasse). Le chlorure ferrique colore sa solution aqueuse en rouge violet.

Il se volatilise dans la vapeur d'eau et se sublime sans altération. L'amalgame de sodium le ramène à l'état d'acide salicylique.

Le perchlorure de phosphore le transforme en un chlorure phénolique, ayant pour formule  $\text{C}^{14}\text{H}^1\text{Cl}^2\text{O}^3$  (Beilstein). Il régénère l'acide salicylique chloré au contact de l'eau.

Le sel de sodium,  $\text{C}^{14}\text{H}^1\text{ClNaO}^6$ , cristallise en fines aiguilles, très solubles dans l'eau et dans l'alcool (V.).

Le sel de lithine, d'après Smith, a pour formule :



Il est en grosses lames incolores, groupées en faisceaux très solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium* cristallise en lamelles ayant pour composition :



Le *sel de baryum*,  $C^{14}H^4ClBaO^6 + 3Aq$ , est en longues aiguilles peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool (V.).

Le *sel plombique*,  $C^{14}H^4ClPbO^6$ , est sous forme d'une poudre cristalline, à peine soluble dans l'eau chaude (H. et Br.).

Le *sel de cuivre*,  $C^{14}H^4ClCuO^6$ , est un précipité amorphe, d'un gris verdâtre (H. et Br.).

Le *sel d'argent*,  $C^{14}H^4ClAgO^6$ , est blanc, pulvérulent, amorphe, insoluble dans l'eau, se colorant rapidement à la lumière (V.).

L'*éther méthylique*,  $C^2H^2(C^{14}H^5ClO^6)$ , cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles à 48 degrés, distillant vers 249 degrés en se décomposant partiellement (V.).

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{14}H^5ClO^6)$ , est en fines aiguilles, fusibles à 110 degrés (Smith).

L'*amide*,  $C^{14}H^4ClO^4(AzH^2)$ , préparé en chauffant dans l'alcool l'éther méthylique avec de l'ammoniaque, constitue des aiguilles fusibles à 222-223 degrés, facilement solubles dans l'alcool (Sm.).

L'*anhydride acétochlorosalicylique*,  $C^4H^2O^2(C^{14}H^5ClO^6)$ , cristallise en aiguilles, peu solubles dans l'alcool, fusibles à 149 degrés (Sm.).

#### ACIDE DICHLOROSALICYLIQUE.

Équiv...  $C^{14}H^3Cl^2O^6$ .

Atom...  $C^7H^3Cl^2O^3 = OH.C^6H^2Cl^2.CO^2H$ .



FIG. 102.

Suivant Lössner, lorsqu'on traite l'acide salicylique par trois ou quatre molécules de perchlorure d'antimoine et qu'on chauffe le mélange au bain-marié pour le maintenir liquide, puis qu'on traite le tout par l'acide chlorhydrique, l'eau bouillante enlève de l'acide chlorosalicylique, qui se dépose par le refroidissement en aiguilles fusibles à 165 degrés; l'alcool bouillant faible donne avec le résidu insoluble dans l'eau des cristaux prismatiques d'un acide dichloré, fusible à 214 degrés.

Le même corps prend naissance lorsqu'on fait passer un courant de chlore (deux molécules) dans une dissolution acétique d'acide salicylique (E. Smith).

Il cristallise dans l'eau bouillante, en flocons ramifiés, dans l'alcool en petites colonnettes, qu'on ne peut sublimer sans décomposition partielle.

Il est fort peu soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge foncé. L'acide nitrique le transforme en op-dichloro-o-nitrophénol (Smith et Knerr).

Le sel de potassium,  $C^{14}H^3Cl^2KO^6$ , cristallise en aiguilles incolores.

Le sel de sodium,  $C^{14}H^3Cl^2NaO^6$ , se dépose de ses solutions aqueuses concentrées en larges aiguilles incolores.

Le sel de baryum,  $C^{14}H^3Cl^2BaO^6 + 3Aq$ , est en longues aiguilles blanches, à peine solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante.

Le sel de magnésium est en petits cristaux blancs, très solubles dans l'eau.

Le sel de plomb est sous forme d'un précipité blanc, insoluble.

L'éther méthylique,  $C^2H^2(C^{14}H^4Cl^2O^6)$ , préparé à l'aide du sel d'argent et de l'iodure de méthyle, cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, fusibles à 142 degrés, décomposables par l'eau bouillante (Sm.).

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{14}H^4Cl^2O^6)$ , est en belles aiguilles incolores, fusibles à 47 degrés, solubles à chaud dans l'alcool.

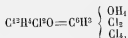
L'éther isobutylique,  $C^8H^8(C^{14}H^4Cl^2O^6)$ , est en petites aiguilles blanches, fusibles à 188 degrés, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

L'amide,  $C^{14}H^3Cl^2(AzH^3)O^4$ , cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 209 degrés, solubles dans l'alcool (Sm.).

Hecht a comparé entre eux les différents acides salicyliques dichlorés qui ont été obtenus jusqu'ici : l'acide de Cahours, résultant de l'action du chlore sur le salicylate de potassium; ceux de Rogers et de Smith, préparés avec le chlore et l'acide salicylique dissous dans l'alcool ou l'acide acétique; celui de Pauli, qui résulte de l'action du chlore sur l'acide salicylique, en présence du sulfure de carbone : le produit obtenu dans ces diverses réactions constitue un seul et même corps, fusible à 214 degrés. Distillé avec de la chaux, il donne un dichloro-phénol, qui cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 43 degrés :



En admettant avec Hecht que ce phénol dichloré a pour formule :



l'acide dichlorosalicylique sera représenté par le schéma ci-dessus (voy. fig. 102).

## Dérivés bromés.

### ACIDES MONOBROMOSALICYLIQUES.

Équiv...  $C^{14}H^5BrO^6 = C^{14}H^2Br(H^3O^2)(O^4)$ .  
 Atom...  $C^7H^5BrO^3$ .

#### 1° Acide (*v*)-*m*-bromosalicylique.



Fig. 103.

$(CO^2H : OH : Br = 1.2.3)$ .

SYN. — Acide  $\alpha$ -bromosalicylique.

Préparé par Hübner et Heinzerling en attaquant par le nitrite de potassium une solution très étendue d'acide  $\alpha$ -amido-*m*-bromobenzoïque ; la réaction n'est pas nette, en raison du peu de stabilité du dérivé bromé au moment de sa formation.

Il est très soluble dans l'eau, qui l'abandonne en petites aiguilles fusibles à 219-220 degrés, colorables en rouge bleu par le perchlorure de fer.

La solution ammoniacale donne avec l'acétate de plomb un précipité anhydre, ayant pour formule  $C^{14}H^4PbBrO^6$ .

Lellmann et Grothmann ont obtenu un acide auquel ils attribuent la même formule de structure en attaquant par le nitrite de sodium une solution aqueuse concentrée de chlorhydrate d'acide bromamidosalicylique ( $CO^2H.OH : Br : AzH^2 = 1.2.3.5$ ), ce qui fournit un composé diazoïque cristallisant en lamelles brunissant à l'air et détonant par la chaleur ; on décompose ce corps par l'alcool absolu, on chasse l'alcool, on ajoute de l'eau et on fait bouillir pour enlever des bromophénols ; le résidu abandonne à l'eau bouillante un acide monobromé, qu'on purifie en passant par le sel de plomb.

Il cristallise dans l'eau en aiguilles assez solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'alcool, fusibles à 184 degrés. En le chauffant à 180 degrés avec de l'eau, il donne un *o*-bromophénol susceptible de se convertir en bromodinitrophénol, fusible à 119 degrés, déjà décrit par Körner en 1875.

Le sel de baryum,  $C^{14}H^4BrBaO^6 + 3Aq$ , cristallise en prismes rougeâtres.

Le sel de calcium,  $C^{14}H^4BrBaO^6 + 6H^2O^2$ , est en mamelons très solubles dans l'eau.

Le *sel de plomb*, préparé par double décomposition au moyen du sel barytique et de l'acétate de plomb, a pour formule :



2° *Acide (a-)m-bromosalicylique.*



FIG. 104.



Syn. — *Acide β-bromosalicylique.*

Il se forme :

1° Lorsqu'on ajoute peu à peu du nitrite dans une solution légèrement chauffée de l'acide bromamidé correspondant, tant qu'il se dégage de l'azote (H. et H.);

2° Lorsqu'on attaque l'acide salicylique par le perbromure de phosphore (Henry);

3° En ajoutant de l'acide salicylique pulvérisé à une solution de brome dans le sulfure de carbone; après trois ou quatre heures, alors que le brome a disparu, on évapore le dissolvant et on fait cristalliser le résidu dans l'eau, après avoir fait bouillir pour chasser l'acide salicylique libre (H. et H.).

Il cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles, fusibles à 164-165 degrés, donnant avec le perchlorure de fer une coloration violette.

Les *sels alcalins* sont très solubles.

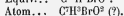
Le *sel de baryum*,  $C^{14}H^4BrBaO^6 + 3Aq$ , est en aiguilles brillantes, facilement solubles dans l'eau.

Le *sel de plomb*,  $C^{14}H^4BrPbO^6$ , est un précipité blanc, peu soluble; l'eau bouillante l'abandonne en aiguilles par le refroidissement. Il existe une autre combinaison plombique, ayant pour formule  $C^{14}H^3BrPb^2O^6$ , cristallisable en aiguilles.

Le *sel de cuivre*,  $C^{14}H^4CuBrO^6$ , est une poudre vert clair, qu'on prépare par double décomposition, et que l'eau bouillante abandonne en tablettes.

Le *sel d'argent*,  $C^{14}H^4AgBrO^6$ , est sous forme d'un précipité blanc, insoluble dans l'eau.

*Anhydride bromosalicylique.*



Le perbromure de phosphore ne réagit pas à froid sur l'acide salicylique; en chauffant légèrement, il se dégage de l'acide bromhydrique et on obtient un



liquide rouge qui, traité par l'eau, donne une petite quantité de cristaux et un liquide épais, oléagineux, se solidifiant bientôt. En reprenant la masse solide par l'alcool ou par l'éther, il se dépose encore des cristaux et il reste un liquide qui se solidifie au bout de quelque temps. Ces cristaux constituent un acide monobromosalicylique, et le liquide l'anhydride correspondant.

Cet anhydride se dissout dans les alcalis; traitée par l'acide chlorhydrique, la solution abandonne de l'acide bromosalicylique, fusible à 164-165 degrés, sublimable, déjà vers 150 degrés (Henry).

#### ACIDES DIBROMOSALICYLIQUES.

Équiv...  $C^{14}H^4Br^2O^6 = C^{14}H^2Br^2(H^2O^2)(O^4)$ .

Atom...  $C^7H^4Br^2O^3$ .

#### 1° Acide *mm*-dibromosalicylique.



FIG. 105.

( $CO^2H : OH : Br : Br = 1.2.3.5$ ).

Cet acide a été signalé dès l'année 1845 par Cahours en attaquant l'acide salicylique par du brome en excès. Il a été obtenu de la même manière par Rollwage. Lellmann et Grothmann l'ont préparé en attaquant par l'acide bromhydrique concentré le dérivé diazoïque correspondant.

Pour le préparer, on ajoute une solution acétique d'acide salicylique dans une solution acétique de brome en excès; au bout de quelques heures, on précipite par l'eau, on lave le précipité à l'eau bouillante et on le purifie en passant par le sel de baryum.

L'acide libre cristallise en longues aiguilles, fusibles à 223 degrés (L. et G.), à 218-219 degrés (Peratoner). Il est peu soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool; le perchlorure de fer le colore en violet. Chauffé à 230 degrés avec de l'acide sulfurique à 25 pour 100, il donne de l'*op*-dibromophénol, de l'*o*-bromophénol et du tribromophénol symétrique (P.).

Le *sel de baryum*,  $C^{14}H^3Br^2BaO^6 + 2H^2O^2$ , se dépose dans l'eau sous forme de longues aiguilles.

Le *sel de plomb*,  $C^{14}H^2Pb^2Br^2O^6$ , préparé par double décomposition, est sous forme d'un précipité blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau.

L'*éther méthylique*,  $C^2H^2(C^{14}H^4Br^2O^6)$ , en atomes :



cristallise en longues aiguilles, fusibles à 148-149 degrés, peu solubles dans l'alcool froid (P.).

### 2° *Acide de Smith.*

Il a été préparé par Smith en prenant pour point de départ l'acide o-dibromobenzoïque, fusible à 229 degrés; on le nitre et on échange le groupe nitré contre les éléments de l'eau.

Il cristallise en aiguilles fusibles à 218 degrés, se colorant en violet par les persels de fer.

### 3° *Acide de Hübner.*

Il prend naissance, en même temps que les acides dibromo et tribromobenzoïques, lorsqu'on remplace par du brome le groupe nitré de l'acide  $\beta$ -nitro-m-bromobenzoïque.

Aiguilles fusibles à 218 degrés, colorables en violet par le perchlorure de fer.

### ACIDE TRIBROMOSALICYLIQUE.

Équiv...  $C^{14}H^3Br^3O^6$ .

Atom...  $C^7H^3Br^3O^3$ .

D'après Cahours, lorsqu'on fait réagir le brome sur l'acide salicylique, il tend à se former un acide dibromé très stable; ce n'est que sous l'influence de la lumière, prolongée pendant vingt-cinq à trente jours, qu'on peut obtenir un dérivé tribromé. On l'isole en lavant à plusieurs reprises le produit brut avec de l'eau distillée, et en faisant cristalliser deux ou trois fois le résidu dans l'alcool à 80 degrés bouillant.

L'acide tribromosalicylique, ainsi préparé, est en petits prismes jaunâtres, très durs, facilement pulvérisables. Il est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther.

Il forme avec les alcalis des sels cristallisables, peu solubles à froid. Sa solution ammoniacale précipite en orangé les sels d'argent, et en jaune les sels plombiques.

Il se dissout dans l'acide sulfurique à une douce chaleur; l'acide nitrique l'attaque vivement à l'ébullition: il se dégage du brome, accompagné de vapeurs rutilantes et d'une matière cristallisée. Distillé deux ou trois fois avec un mélange de sable et de potasse caustique, il dégage du brome, et il passe à la distillation un produit solide, imprégné d'un liquide huileux (G.).

**Dérivés iodés.**

## ACIDES IODOSALICYLIQUES.

Équiv...  $C^{14}H^5IO^6 = C^{14}H^3I(H^2O^2)(O^4)$ .Atom...  $C^7H^5IO^3 = OH.C^6H^3I.CO^2H$ .1° Acide (*v*-)*m*-iodosalicylique.

FIG. 106.



Il prend naissance, en même temps que le corps suivant, lorsqu'on fait bouillir avec de l'iode une solution alcoolique d'acide salicylique. Comme ils sont inégalement solubles dans l'eau, on les sépare par cristallisations fractionnées dans ce véhicule.

Il cristallise dans l'eau en aiguilles longues, déliées, fusibles à 198 degrés, donnant avec le chlorure ferrique une coloration violette. Fondu avec la potasse caustique, il se convertit en acide pyrocatechine-o-carbonique,  $C^{14}H^6O^8$ .

Le sel de baryum,  $C^4H^4IBaO^6 + 3Aq$ , cristallise en lamelles, solubles dans 190 parties d'eau à 8 degrés.

2° Acide (*α*-)*m*-iodosalicylique.

FIG. 107.

SYN. — Acide *p*-iodosalicylique.

Il a été préparé par Lautemann en attaquant l'acide salicylique par l'alcool, l'iode et une lessive de potasse. On dissout, dans l'alcool à 80 degrés, parties égales d'iode et d'acide salicylique; on fait bouillir pendant quelques heures

au réfrigérant ascendant; on chasse l'alcool, on traite le résidu par la potasse, puis par l'acide chlorhydrique; on soumet le mélange à l'ébullition avec de l'eau pour enlever l'excès d'acide salicylique; le résidu, fondu et lavé, est dissous avec le carbonate de soude. En neutralisant exactement par l'acide chlorhydrique, il se précipite de l'acide triiodophénique, tandis que la liqueur évaporée fournit d'abord du triiodosalicylate de sodium, puis les sels mono- et diiodés, qu'on sépare en passant par les combinaisons barytiques, le premier sel étant seul soluble dans l'eau (Liechti).

Goldberg prend pour point de départ l'acide p-nitrosalicylique, fusible à 228 degrés. On réduit ce corps par l'étain et l'acide chlorhydrique, on précipite le métal par l'hydrogène sulfuré, on chauffe, et après le refroidissement, on le transforme par l'acide nitreux en acide diazosalicylique,  $C^{14}H^5Az^2O^6$ , que l'acide iodhydrique transforme en acide iodé. La réaction de l'hydracide, en solution concentrée, commence à froid et s'achève à une douce chaleur; on lave à l'eau le produit de la réaction, on le dissout dans l'ammoniaque et on précipite par l'acide chlorhydrique.

Birnbaum et Reinherz, en attaquant l'acide salicylique par l'iode, vers 150 degrés, ont obtenu le même corps, accompagné d'acide diiodosalicylique et d'acide salicylique :



Il cristallise en aiguilles fusibles à 193°,5 (Frankland), à 196 degrés (G.), à 197 degrés (A. Miller); il est en cristaux rhombiques, microscopiques (G.), à peine solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, donnant avec le chlorure ferrique une coloration violette. Fondu avec la potasse caustique, il se convertit en acide p-dioxybenzoïque (G.).

Le sel de sodium,  $C^{14}H^5IO^6 + H^2O^3$ , est en prismes incolores, très solubles.

Le sel de calcium,  $C^{14}H^5IO^6 + 3H^2O^3$ , présente les mêmes caractères.

Le sel de baryum,  $C^{14}H^5IO^6 + 2H^2O^3$ , est en lamelles incolores, également très solubles; il exige 120 parties d'eau environ pour le dissoudre à la température de 8 degrés (A. Miller).

Le sel de magnésium,  $C^{14}H^5MgO^6 + 3H^2O^3$ , cristallise en prismes incolores, très solubles dans l'eau (H.).

Le sel de plomb,  $C^{14}H^5IPbO^6$ , est un précipité blanc, insoluble dans l'eau.

Le sel d'argent,  $C^{14}H^5IAgO^6$ , est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau (H.).

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{14}H^5IO^6)$ , cristallise en aiguilles fusibles à 70-71 degrés; il ne peut être distillé sans décomposition (Schmitt).

#### ACIDE DIODOSALICYLIQUE.

Équiv...  $C^{14}H^4I^2O^6 = C^{14}H^2I^2(H^2O^3)(O^4)$ .

Atom...  $C^7H^4I^2O^3 = OH.C^6H^3I^2.CO^2H$ .

Il a été obtenu par Lautemann, comme on l'a vu plus haut, en attaquant l'acide salicylique par la potasse, en présence de l'alcool; par Liechti et par

Demole, en dissolvant 10 parties d'acide salicylique dans 250 parties d'eau chaude, puis en ajoutant au soluté 10 parties d'iode et 3,5 parties d'acide iodique; le liquide se trouble et il se dépose un liquide oléagineux, brun, formé d'acides mono- et diiodosalicylique, qu'on sépare en passant par les sels de soude; l'acide diiodé prédomine lorsqu'on emploie moins de 250 parties d'eau.

Weselsky le prépare en ajoutant alternativement de l'iode et de l'oxyde mercurique dans de l'acide salicylique dissous dans de l'alcool à 90 degrés. La température s'élève vers 40 degrés et il n'est pas nécessaire de chauffer pour terminer la réaction. Il se forme en même temps de l'acide monoiodé, qu'on sépare par la méthode de Lautemann :



L'acide diiodosalicylique est une poudre confusément cristalline, soluble dans 1428 parties d'eau à 25 degrés et dans 656 parties d'eau bouillante (L.); il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se ramollit vers 193 degrés, sans entrer en fusion, émet des vapeurs violettes vers 200 degrés et se décompose au-dessous de cette température; le chlorure ferrique le colore en violet. Ses sels sont peu solubles.

Le *sel d'ammonium*,  $C^{14}H^3I^2NaO^6 + Aq$ , cristallise en petites aiguilles arborescentes, solubles dans 316 parties d'eau à 20 degrés (L.).

Le *sel de potassium*,  $C^{14}H^3I^2KO^6 + Aq$ , est en lamelles chatoyantes, fort peu solubles dans l'éther, exigeant pour se dissoudre 180,7 parties d'eau à 20 degrés (L.).

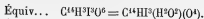
Le *sel de sodium*,  $C^{14}H^3I^2NaO^6 + 5Aq$ , est sous forme d'aiguilles aplaties, brillantes, à peine solubles dans l'éther, solubles dans l'alcool et dans 49,5 parties d'eau à 20 degrés (L.).

Le *sel de calcium*,  $C^{14}H^3I^2CaO^6 + 5Aq$ , forme des aiguilles très brillantes, solubles dans 1160 parties d'eau à 20 degrés (L.).

Le *sel de baryum*,  $C^{14}H^3I^2BaO^6 + 3Aq$ , est en longues aiguilles, brillantes, solubles dans 1350 parties d'eau à 20 degrés, peu solubles dans l'alcool.

Le *sel basique*,  $C^{14}H^3I^2Ba^2O^6 + 3Aq$ , cristallise en petites tables soyeuses, fort peu solubles dans l'eau.

#### ACIDE TRIIODOSALICYLIQUE.



Il prend naissance, en petite quantité, à côté des acides mono- et biiodés, lorsqu'on attaque l'acide salicylique par l'iode et une lessive de potasse (Lautemann).

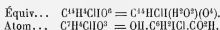
Il cristallise en aiguilles jaunâtres, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu stables, car il se dédouble aisément en gaz carbo-

nique et en acide triiodophénique; il fond vers 150 degrés en se décomposant.

Les alcalis le dédoublent à chaud en gaz carbonique et en oxyde diiodophénylène,  $C^{12}H^2I^2O^2$ , corps rouge, très stable, que l'acide nitrique convertit en acide picrique.

Le *sel de sodium* est encore moins soluble que les sels sodiques mono- et biiodés.

#### ACIDE CHLOROIODOSALICYLIQUE.



Il a été préparé par Smith et Knerr en attaquant l'acide (a-) m-chlorosalicylique par l'iode et l'oxyde mercurique.

Il cristallise dans l'alcool aqueux en longues aiguilles, fusibles à 224 degrés; il est très peu soluble dans l'eau bouillante, solution qui est colorée en violet par le perchlorure de fer.

Le *sel de sodium*,  $C^{14}H^3NaClO^6 + 2H^2O^2$ , cristallise en aiguilles aplaties.

Le *sel de calcium*,  $C^{14}H^3CaClO^6 + 5Aq$ , cristallise également en aiguilles.

Le *sel de baryum* a pour formule:  $2C^{14}H^3BaClO^6 + 5Aq$ . Il est en longues aiguilles, peu solubles dans l'eau.

Le *sel de magnésium*,  $2C^{14}H^3MgClO^6 + 11Aq$ , cristallise en lamelles.

Le *sel de zinc*,  $C^{14}H^3ZnClO^6 + 3Aq$ , est en aiguilles solubles dans l'eau, surtout à chaud (S. et K.).

L'*éther méthylrique*,  $C^2H^2(C^{14}H^4ClO^6)$ , cristallise en aiguilles aplaties, fusibles à 129-130 degrés.

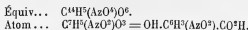
L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{14}H^4ClO^6)$ , en atomes :



est en lamelles, très solubles dans l'alcool (S. et K.).

#### Dérivés nitrés.

##### ACIDES NITROSALICYLIQUES.



Un acide salicylique nitré a été observé pour la première fois par Chevreul, en 1809, parmi les produits de décomposition de l'indigo par l'acide nitrique; il fut ensuite étudié par Buff et Marchand sous le nom d'*acide anilique*. En 1855, Piria signala un isomère, l'*acide anilotique*, obtenu en faisant réagir l'acide nitrique sur la salicine. Les acides nitrosalicyliques ont été étudiés par

plusieurs chimistes, notamment par Dumas, Gerhardt, Mayor, Strecker, Werther, Hübner, Schiff et Masino, Deninger.

1° *Acide (r)-oo-nitrosalicylique.*

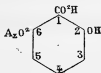


FIG. 108.

On ne connaît que des dérivés de cet acide, les nitriles et les amides de l'acide méthylsalicylique,  $C^{14}H^4(C^3H^4O^2)(O^4)$ , et de l'acide éthylsalicylique,  $C^{14}H^4(C^4H^6O^2)(O^4)$ .

Le *nitroxyméthylbenzonitrile*,  $C^{16}H^6(AzO^4)AzO^2$ , en atomes :



se prépare en faisant réagir une molécule de m-dinitrobenzine dissoute dans l'alcool méthylique, sur une molécule de cyanure de potassium en solution aqueuse concentrée. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 174 degrés. Lorsqu'on le fait bouillir pendant longtemps avec l'eau de baryte faible, il se transforme dans l'amide correspondant,  $C^{16}H^8(AzO^4)AzO^4$ , en atomes :



Cet acide cristallise en aiguilles jaunâtres, fusibles à 195 degrés, assez solubles dans l'acétone, très peu dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone (Lobry).

Le *nitroxyéthylbenzonitrile*,  $C^{16}H^8(AzO^4)AzO^3$ , et l'amide correspondant,  $C^{18}H^{10}(AzO^4)AzO^4$ , se préparent de la même manière, en remplaçant l'esprit de bois par l'alcool éthylique. Le premier cristallise en lamelles incolores, fusibles à 137 degrés ; le second ne fond qu'à 197 degrés (L.).

2° *Acide (a-)m-nitrosalicylique.*



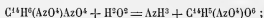
FIG. 109.

SYN. — *Acide β-nitrosalicylique.*

Il prend naissance dans les circonstances suivantes :

1° Dans la nitration directe de l'acide salicylique (Hübner, Schiff et Masino); il est accompagné de son isomère- $\alpha$  (Hall, Hübner);

2° Lorsqu'on fait bouillir l'acide ( $\alpha$ -)m-nitro-o-benzoïque avec une lessive de potasse (Griess) :



3° Lorsqu'on chauffe à 100 degrés le p-nitrophénol et le perchlorure de carbone avec une solution alcoolique de potasse caustique (Hasse);

4° Lorsqu'on attaque par l'acide azotique fumant l'acide dinitrophénylsalicylique (Arenz);

5° Lorsqu'on oxyde par le permanganate de potassium la nitrocoumarine (Täge) :



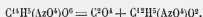
On le prépare en dissolvant 400 parties d'acide salicylique dans 800 parties d'acide acétique; on ajoute à la solution froide 50 parties d'acide nitrique incolore, d'une densité de 1,5; on étend le mélange de deux ou trois fois son volume d'eau, en refroidissant fortement. Après quatre heures d'action, on recueille le précipité, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

Les eaux mères, qui renferment l'isomère- $\alpha$ , sont saturées à l'ébullition par un léger excès de carbonate de baryum. Par le refroidissement, il se fait un précipité formé presque exclusivement par le sel- $\alpha$ ; on met l'acide en liberté et on répète une seconde fois la neutralisation par le carbonate de baryum.

Deninger ajoute peu à peu 1200 grammes d'acide sulfurique, d'une densité de 1,52, à un mélange formé de 100 grammes d'acide salicylique, 130 grammes de nitrite de sodium et 150 grammes d'eau, de manière à ne pas dépasser la température de 15 degrés. On abandonne le tout à lui-même pendant quatre heures, puis on chauffe jusqu'à 50 degrés, tant qu'il dégage des vapeurs nitreuses. On laisse refroidir, on filtre et on purifie le produit par cristallisation dans l'eau bouillante. On obtient finalement 85 grammes d'acide nitré, fusible à 228 degrés.

L'acide  $\beta$ -nitrosalicylique cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles incolores, fusibles à 228 degrés. Il est très peu soluble à froid, car il exige 1475 parties d'eau à 15°,5 pour se dissoudre (H. Schiff); cette solution, qui se colore en rouge-sang par le chlorure ferrique, fournit de l'acide picrique lorsqu'on la chauffe avec de l'acide nitrique. D'après Hasse, 100 parties d'eau à 220 degrés prennent 0,176 d'acide libre; par contre, il est très soluble dans l'alcool.

Distillé avec de la chaux, il perd une molécule d'acide carbonique et donne du p-nitrophénol, fusible à 114 degrés (H.):



Le sel d'ammonium,  $C^{14}H^4(AzO^4)O^6$ , est en fines aiguilles incolores, anhydres, très solubles dans l'eau (H.).



Le *sel de potassium*,  $C^{14}H^4K(AzO^4)O^6$  (à 140 degrés), est en croûtes mamelonnées, d'un jaune rougeâtre, très solubles.

Le *sel de baryum*,  $C^{14}H^4Ba(AzO^4)O^6 + 2H^2O^2$ , cristallise en petites aiguilles très solubles (Hübner, Griess).

Le *sel de baryum*,  $C^{14}H^4Ba(AzO^4)O^6 + H^2O^2$ , se présente sous forme de lamelles jaune-citron, peu solubles dans l'eau.

Le *sel de strontium*,  $2C^{14}H^4Sr(AzO^4)O^6 + 11Aq$ , est en aiguilles satinées, groupées, solubles dans l'eau, surtout à chaud.

Le *sel de calcium*,  $C^{14}H^4Ca(AzO^4)O^6 + 3H^2O^2$ , ressemble au précédent; il fond vers 100 degrés dans son eau de cristallisation (H.).

Tassinari a préparé un sel de calcium jaune-citron, peu soluble, mamelonné, ne contenant qu'une molécule d'eau de cristallisation.

Le *sel de magnésium basique*,  $C^{14}H^3Mg^2(AzO^4)O^6 + 2H^2O^2$ , est en mamelons cristallins, d'un jaune-citron, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de zinc*,  $C^{14}H^4Zn(AzO^4)O^6 + 5Aq$ , se dépose en aiguilles larges et courtes, très solubles dans l'eau froide (H.).

Le *sel de plomb*,  $C^{14}H^4Pb(AzO^4)O^6 + Aq$ , est sous forme de petits cristaux, d'un jaune d'or (T.).

Le *sel d'argent*,  $C^{14}H^4Ag(AzO^4)O^6$ , constitue un précipité blanc, floconneux, anhydre; il se dissout facilement dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en petites aiguilles ramifiées, d'un jaune rougeâtre (H.).

#### Acide (a-)m-nitrosalicylique.



FIG. 110.

SYN. — Acide  $\alpha$ -nitrosalicylique.

Il prend naissance, à côté du précédent, dans la nitration directe de l'acide salicylique, surtout lorsqu'on opère avec de l'acide très concentré et à basse température (Schaumann). Hasse l'a préparé synthétiquement en chauffant à 100 degrés, en présence de la potasse alcoolique, un mélange d'o-nitrophénol et de perchlorure de carbone. On le prépare en refroidissant vers zéro un mélange de 10 parties d'acide nitrique, d'une densité de 1,5, et de 12 parties d'acide acétique glacial, auquel on ajoute par petites portions 10 parties d'acide salicylique. On verse le tout dans de l'eau et on sépare les deux isomères qui se précipitent en passant par les sels de baryum (H.).

On peut encore l'obtenir en ajoutant à 100 grammes d'acide salicylique 170 grammes de nitrite de sodium et 150 grammes d'eau, puis rapidement 1 litre d'acide sulfurique d'une densité de 1,52, préalablement chauffé à 60 degrés. La réaction est énergique; on laisse refroidir, on filtre et on fait

bouillir le tout assez longtemps avec de l'eau pour chasser l'o-nitrophénol qui se forme toujours dans cette opération. Le rendement est de 75 à 80 grammes (Deninger).

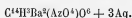
Il cristallise en longues aiguilles incolores, ayant à peu près la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau, beaucoup plus solubles dans l'alcool. D'après Schiff et Masino, 1 partie d'acide anhydre exige 770 parties d'eau pour se dissoudre. Il est également soluble dans l'éther, la benzine et le chloroforme. Il donne, comme son isomère, une coloration rouge-sang avec le perchlorure de fer. Il fond à 144 degrés (H.) lorsqu'il est anhydre et à 124-125 degrés à l'état hydraté (Hall).

Distillé avec de la chaux, il fournit de l'o-nitrophénol, fusible à 45 degrés. En échangeant les éléments de l'eau contre ceux de l'ammoniaque, il engendre l'acide (v)-m-nitro-o-amidobenzoïque. Ses sels ont été étudiés par Hübner et Hall.

Le *sel de potassium*,  $C^{14}H^4K(AzO^1)O^6$ , est en longues aiguilles jaunes, très solubles dans l'eau chaude.

Le *sel de baryum*,  $C^{14}H^4Ba(AzO^1)O^6$ , peu soluble dans l'eau froide, se dépose d'une solution saturée en cristaux écailleux; une solution étendue l'abandonne par concentration en longues aiguilles déliées.

Le *sel basique* est en aiguilles d'un beau rouge, à peine solubles dans l'eau chaude, ayant pour formule :



Le *sel de strontium*,  $C^{14}H^4Sr(AzO^1)O^6$  (à 150 degrés), est anhydre.

Le *sel de plomb*,  $C^{14}H^3Pb^2(AzO^1)O^6$ , est sous forme d'un précipité jaune, peu soluble dans l'eau bouillante.

Le *sel d'argent*,  $C^{14}H^4Ag(AzO^1)O^6$ , est en aiguilles courtes, incolores, solubles dans l'eau, surtout à chaud.

#### ACIDE DINITROSALICYLIQUE.

Équiv...  $C^{14}H^4(AzO^1)O^6 + H^2O^2$ .

Atom...  $C^7H^4Az^2O^7 + H^2O = OH.C^6H^2(AzO^1)^2.CO^2H + H^2O$ .

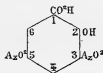


FIG. 111.

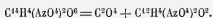
Il prend naissance lorsqu'on nitre les acides m-nitrosalicyliques.

Pour le préparer, on ajoute peu à peu 10 parties d'acide salicylique dans 70 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,53, refroidi à la glace on verse

le tout dans 300 parties d'eau et on abandonne le mélange à lui-même pendant vingt-cinq à trente heures. Le précipité est simplement pressé, séché et traité à l'ébullition par une quantité calculée de carbonate de baryum.

On peut aussi dissoudre 1 partie d'acide  $\alpha$ - ou  $\beta$ -nitrosalicylique, dans 5 parties d'acide nitrique fumant, en ayant soin d'opérer à basse température; on précipite ensuite par l'eau (H.).

Il cristallise en tables épaisses, brillantes, fusibles à 173 degrés; lorsqu'il se dépose rapidement, il est sous forme de fines aiguilles; après fusion, il fond à 157-158 degrés (H.). Il est très soluble dans l'eau, surtout à chaud, ainsi que dans l'alcool et dans l'éther; ses solutés sont colorés en rouge foncé par le perchlorure de fer. Chauffé avec de l'eau à 200 degrés, il se dédouble en gaz carbonique et m-dinitrophénol :



Partiellement réduit, il engendre l'acide nitro-amidosalicylique ( $CO^2H : OH : AzH^2 : AzO^2 = 1. 2. 3. 5$ ).

Les sels ont été étudiés par Cahours, Stenhouse, Hübner, Salkowski.

Le *sel d'ammonium*,  $C^{14}H^3(AzH^4)(AzO^4)^2O^6$ , cristallise en aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau froide (C.).

Le *sel de potassium*,  $C^{14}H^3K(AzO^4)^2O^6$ , est en longues aiguilles, d'un rouge foncé, peu solubles dans l'eau, même à chaud (C., H.).

Le *sel basique*,  $C^{14}H^2K^2(AzO^4)^2O^6 + H^2O^3$ , est en aiguilles d'un rouge foncé, assez solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel sodique*,  $C^{14}H^2Na(AzO^4)^2O^6$ , présente les mêmes caractères.

Le *sel de baryum*,  $C^{14}H^2Br(AzO^4)^2O^6$ , est une poudre granuleuse (St.).

Le *sel basique*,  $C^{14}H^2Ba^2(AzO^4)^2O^6 + 3H^2O^3$ , se prépare en faisant bouillir l'acide libre avec une quantité calculée de carbonate barytique; on peut aussi précipiter une solution ammoniacale par le chlorure de baryum.

Petites aiguilles jaunes, peu solubles à froid, assez solubles dans l'eau bouillante.

Le *sel de plomb*,  $C^{14}H^2Pb^2(AzO^4)^2O^6 + 3H^2O^3$ , est sous forme d'un précipité jaune clair, fort peu soluble dans l'eau bouillante.

Le *sel d'argent*,  $C^{14}H^2Ag(AzO^4)^2O^6$ , est anhydre, pulvérulent (C.).

#### ACIDE CHLORONITROSALICYLIQUE.

Équiv...  $C^{14}H^4ClAzO^{10} = C^{14}H^4(AzO^4)ClO^6.$

Atom...  $C^7H^4ClAzO^5 = OH.C^6H^3Cl(AzO^3).CO^2H.$

Dérivé obtenu par Smith et Peirce en attaquant par l'acide nitrique fumant l'acide ( $\alpha$ -) m-chlorosalicylique. En saturant la liqueur par le carbonate de potassium, il se dépose d'abord une combinaison potassique de chlorodinitrophénol, puis une masse mamelonnée qu'on purifie dans l'eau à plusieurs reprises.

L'acide libre est en aiguilles courtes, épaisses, réfringentes, fusibles à 162-163 degrés, très solubles dans l'eau.

Le sel de potassium,  $C^{14}H^3K(AzO^4)ClO^6$ , est en aiguilles jaunes, anhydres, à saveur désagréable, solubles dans l'eau.

Le sel de baryum,  $C^{14}H^3Ba(AzO^4)ClO^6 + nAq$ , est en aiguilles orangées, peu solubles. Il perd dans un air sec son eau de cristallisation.

Chauffé en tubes scellés avec de l'iodure d'éthyle, le sel d'argent fournit l'éther éthylique,  $C^4H^4[C^{14}H^4(AzO^4)ClO^6]$ , en atomes :



corps qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 89 degrés (S. et P.).

Chauffé à son tour avec de l'ammoniaque alcoolique, cet éther engendre un amide, le *m-chloronitrosalicylamide*, composé très soluble dans l'alcool, fort peu dans l'eau, fusible à 199 degrés.

#### ACIDE CHLORODINITROSALICYLIQUE.

Équiv...  $C^{14}H^3Cl(AzO^4)^2O^6$ .

Atom...  $OH.C^6HCl(AzO^2)^2.CO^2H$ .

Obtenu par Hasse en dissolvant dans l'acide nitrique fumant l'acide (a-)m-chlorosalicylique et en précipitant par l'eau.

Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles jaunes, fusibles à 78 degrés.

#### ACIDES BROMONITROSALICYLIQUES.

Équiv...  $C^{14}H^4BrAzO^{10} = C^{14}H^3Br(AzO^4)(H^2O^2)O^6$ .

Atom...  $C^7H^4BrAzO^5 = OH.C^6H^3Br(AzO^2).CO^2H$ .

#### 1° Acide α.



FIG. 112.

Lellmann et Grothmann ont obtenu ce dérivé bromonitré de deux manières différentes :

1° L'acide nitro-amidosalicylique de Babcock, fusible à 220 degrés, est additionné, par petites portions, de quatre à cinq fois la quantité d'acide bromhydrique nécessaire pour effectuer la combinaison; on dissout le bromhydrate dans

l'acide acétique et on chauffe, tant qu'il se dégage du gaz; on étend d'eau, on évapore à sec avec précaution. Le résidu abandonne à l'eau chaude l'acide bromonitré, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau, tandis qu'il reste comme résidu un dibromonitrophénol, fusible à 142 degrés.

2° L'acide nitrosalicylique, fusible à 228 degrés, est dissous dans l'acide acétique et additionné de brome en léger excès. Après refroidissement, on chasse l'excès de brome au bain-marie, on ajoute de l'eau et on distille dans un courant de vapeur d'eau. Le résidu huileux est épuisé par l'eau bouillante, qui s'empare de l'acide bromonitré.

Il se dépose dans des solutions étendues en aiguilles incolores, fusibles à 222 degrés, très solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide.

Le sel de baryum,  $C^{14}H^3BrBaAzO^{10} + 2H^2O^2$ , cristallise en longues aiguilles jaunes.

Le sel de calcium,  $C^{14}H^3BrCaAzO^{10} + 3H^2O^2$ , présente les mêmes caractères (L. et G.).

## 2° Acide-β.



FIG. 113.

5 grammes d'acide (a)-m-bromosalicylique fusible à 165 degrés, dissous dans 30 grammes d'acide acétique, sont introduits dans un mélange refroidi à zéro, formé de 25 grammes d'acide azotique fumant avec son volume d'acide acétique. Après quelques heures de contact, on ajoute cinq volumes d'eau froide: il se sépare un précipité floconneux qu'on lave avec un peu d'eau froide, et auquel on enlève des produits phénoliques par un courant de vapeurs d'eau.

Purifié par plusieurs cristallisations, cet acide-β se présente en groupes formés de courtes aiguilles jaunâtres, fusibles à 175 degrés, retenant une molécule d'eau, qu'il perd lentement sous la cloche sulfurique, rapidement à 100-110 degrés. Il est soluble dans l'eau, surtout à chaud.

Traité par l'eau, à 210 degrés, il perd une molécule d'acide carbonique et se convertit en p-bromo-o-nitrophénol, fusible à 88 degrés.

Le sel de baryum,  $C^{14}H^2Ba^2Br(AzO^4)O^6 + 2H^2O^2$ , se prépare en saturant une solution aqueuse de l'acide libre par l'eau de baryte.

Il se dépose en cristaux mamelonnés, d'une couleur pourpre, assez solubles

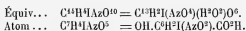
dans l'eau chaude. Traité par l'acide acétique étendu, il fournit des aiguilles rougeâtres, ayant pour formule :



Le *sel de plomb*,  $C^{14}H^3Pb^2Br(AzO^4)O^6$ , est un précipité jaune qu'on obtient par double décomposition au moyen de l'acétate de plomb; il est à peine soluble dans l'eau. L'acide acétique faible l'abandonne en aiguilles jaunes, ayant pour composition :



## ACIDES IODONITROSALICYLIQUES.



On connaît actuellement deux isomères répondant à ces formules,  $\alpha$  et  $\beta$  :

1° *Acide- $\alpha$ .*

Obtenu par Weselsky en ajoutant alternativement de l'iode et de l'oxyde mercurique dans une solution alcoolique d'acide ( $\alpha$ )-m-nitrosalicylique. Il cristallise en aiguilles lanugineuses, d'un jaune-citron.

Le *sel de potassium*,  $C^{14}H^3KI(AzO^4)O^6 + 2H^2O^2$ , se dépose sous forme de mamelons orangés.

Le *sel basique*,  $C^{14}H^2K^2I(AzO^4)O^6 + 3H^2O^2$ , est en aiguilles orangées, un peu plus solubles dans l'eau que le sel monopotassique.

Le *sel de baryum*,  $C^{14}H^3BaI(AzO^4)O^6 + 3H^2O^2$ , cristallise en aiguilles d'un rouge-cinabre, à reflets métalliques.

2° *Acide- $\beta$ .*

Obtenu par Hübner en nitrant l'acide iodosalicylique, fusible à 196 degrés. Il fond à 204 degrés.

## III

## ACIDE MÉTA-OXYBENZOÏQUE.

Équiv...  $C^{14}H^6O^6 = C^{14}H^4(H^2O^2)(O^4).$ Atom...  $C^7H^6O^3 = OH.C^6H^4.CO^2H.$ 

FIG. 114.

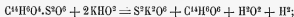
## FORMATION. — PRÉPARATION.

L'acide m-oxybenzoïque, ou simplement *acide oxybenzoïque*, prend naissance :

1° Dans la réduction de l'acide m-amidobenzoïque par l'acide nitreux. C'est ainsi qu'il a été obtenu pour la première fois par Gerland, en 1854 :



2° Lorsqu'on fond l'acide sulfobenzoïque avec de la potasse (Barth) :



3° En attaquant de la même manière l'acide m-chlorobenzoïque, fusible à 152-153 degrés (Dembey), ou l'acide m-bromobenzoïque (Barth) ;

4° En fondant le nitrobenzyle avec la potasse (Zinin) ;

5° En chauffant pendant deux jours, à 220 degrés, l'acide oxytéréphthalique avec de l'acide chlorhydrique (Burkhardt) ;

6° Lorsqu'on attaque le métacyanophénol, fusible à 82 degrés, par l'acide chlorhydrique (Griess) ;

7° Dans l'oxydation du méthylcrésol par le permanganate de potassium (Pfaff et Oppenheim).

Pour le préparer, on transforme l'acide benzoïque en acide sulfobenzoate, d'après le procédé de Barth. On chauffe dans une capsule d'argent le sulfobenzoate de potassium avec deux fois et demie son poids de potasse caustique. On dissout la masse dans l'eau, on la sursature par l'acide sulfurique, et on agite avec de l'éther; ce dernier, à l'évaporation, abandonne des croûtes cristallines, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau, en présence d'un peu de noir animal lavé. On enlève les dernières traces d'acide benzoïque qu'il peut contenir par un lavage au sulfure de carbone (Barth).

On peut aussi faire passer un courant de gaz nitreux dans une solution concentrée et bouillante d'acide m-amidobenzoïque, tant qu'il se dégage de l'azote. Par le refroidissement, il se dépose une poudre cristalline, qu'on purifie dans l'eau bouillante, en présence du noir animal (Gerland).

Graebe et Schultzen conseillent de neutraliser la solution bouillante de 1 partie d'acide amidé dans 100 parties d'eau, après l'action de l'acide nitreux, par un lait de chaux, et de décolorer le sel de calcium par le noir, avant de le décomposer par l'acide chlorhydrique. On évite ainsi de perdre une partie de l'acide oxybenzoïque, entraîné par la vapeur d'eau.

#### PROPRIÉTÉS.

L'acide oxybenzoïque cristallise dans l'eau en petits prismes, avec agrégations mamelonnées. Il fond à 200 degrés (Fischer) et peut être distillé sans décomposition; la vapeur d'eau l'entraîne et le laisse déposer sous forme d'aiguilles brillantes. Toutefois, soumis brusquement à l'action de la chaleur, il se dédouble partiellement en acide carbonique et en phénol. Sa saveur est légèrement sucrée; sa densité est de 1,473 à 4 degrés (Schröder).

Il est peu soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool, très soluble à chaud. 1 partie exige 265 parties d'eau à zéro pour se dissoudre (Ost), et seulement 108 parties à la température de 18 degrés (Fittica); la solution aqueuse n'est pas colorée par le perchlorure de fer, comme celle de l'acide salicylique. V. Meyer, Petersen, Wroblewsky, ont démontré qu'il appartient à la *série méta*, et non à la *série ortho*, comme on l'avait admis d'abord.

Sa solution alcoolique, traitée par l'amalgame de sodium, le convertit en alcool oxybenzylique,  $C^{14}H^8O^4$ ; cette réaction distingue nettement l'acide m-oxybenzoïque de ses deux isomères *ortho* et *para*; la même solution, traitée par l'iode et l'oxyde mercurique, fournit des dérivés iodés (Weselsky).

Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, l'acide oxybenzoïque engendre des isomères de l'alizarine (Römer, Schunck) :



En ajoutant au mélange de l'acide benzoïque, il y a formation de dioxanthraquinon, accompagné d'un peu d'o- et de m-oxyanthraquinon.

Attaqué par l'anhydride phosphorique, vers 40-50 degrés, il fournit deux corps séparables par l'alcool, le dimétoxybenzoïde,  $C^{28}H^{10}O^{10}$ , fusible à 130-135 degrés, et l'octométoxybenzoïde, fusible à 160-165 degrés, donnant des amides et des anilides cristallins (Pellizzari).

Distillé avec du sulfocyanate de potassium, il engendre de l'oxybenzonitrile, que l'acide nitrique convertit en un dérivé nitré, fusible à 182 degrés (Smith).

D'après Baumann et Herter, l'acide oxybenzoïque, donné à des chiens, se retrouve dans l'urine à l'état d'*acide oxybenzurique*,  $C^{18}H^9AzO^8$ .



## OXYBENZOATES.

L'acide oxybenzoïque se comporte comme un acide-alcool vis-à-vis des alcalis. Vers 12 degrés, un premier équivalent de soude dégage  $+13^{\text{Cal}}, 177$ , et le second  $+8^{\text{Cal}}, 526$ , soit pour deux équivalents  $+21^{\text{Cal}}, 703$ . Ainsi, le premier équivalent dégage, avec l'acide dissous, à peu près la même quantité de chaleur qu'avec les acides salicylique et acétique, même dans des liqueurs très étendues; un troisième équivalent dégage encore un peu de chaleur, environ  $+0^{\text{Cal}}, 70$ , sans doute comme complément du second et en raison de la dissociation du phénate bibasique par l'eau (Berthelot et Werner); la différence d'action réside dans le deuxième équivalent, qui dégage ici beaucoup de chaleur, alors que ce dégagement est à peu près nul avec l'acide salicylique.

Les oxybenzoates alcalins sont très solubles et cristallisent difficilement; ceux des métaux alcalino-terreux sont moins solubles; les autres sont insolubles (Gerland).

Le sel d'ammonium,  $\text{C}^{14}\text{H}^5(\text{AzH}^1)\text{O}^6$ , cristallise en aiguilles groupées en aiguilles (Barth).

Le sel de baryum,  $\text{C}^{14}\text{H}^5\text{BaO}^6$ , est sous forme d'une masse gommeuse (B.).

Le sel de calcium,  $\text{C}^{14}\text{H}^5\text{CaO}^6 + 3 \text{Aq}$ , est peu soluble à froid, assez soluble à chaud (Dembey). Soumis à la distillation sèche, il donne un liquide qui contient du phénol et de l'acide oxybenzoïque, tandis que le résidu contient de l'acide salicylique, de l'acide oxybenzoïque et de l'acide  $\alpha$ -oxysophtalique (Herzig et Goldschmiedt).

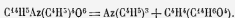
Le sel de cadmium,  $\text{C}^{14}\text{H}^5\text{CdO}^6$ , est en mamelons ou en aiguilles incolores.

Le sel neutre de thallium,  $\text{C}^{14}\text{H}^5\text{TlO}^6$ , est en prismes incolores, brillants, anhydres, peu solubles dans l'eau froide.

Le sel basique,  $\text{C}^{14}\text{H}^5\text{TlO}^6$ , cristallise en prismes jaunes, anhydres, plus solubles dans l'eau (Kupferberg).

Le sel de cuivre,  $\text{C}^{14}\text{H}^5\text{CuO}^6 + \text{Aq}$ , est en aiguilles verdâtres, fort peu solubles (B.).

L'oxybenzoate de tétréthylammonium,  $\text{C}^{14}\text{H}^5.\text{Az}(\text{C}^4\text{H}^3)^4\text{O}^6$ , est une masse radiée, déliquescante, qui se dédouble vers 150 degrés en triéthylamine et oxybenzoate d'éthyle :

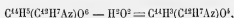


L'oxybenzoate de triéthylphénylammonium,  $\text{C}^{14}\text{H}^5.\text{Az}(\text{C}^4\text{H}^5)^3(\text{C}^{13}\text{H}^5)\text{O}^6$ , fournit à la distillation de la diéthylaniline et de l'oxybenzoate d'éthyle (K.).

L'oxybenzoate de méthylphénylammonium, masse cristalline, hygrométrique, se scinde à chaud en méthylamine et en acide oxybenzoïque.

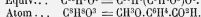
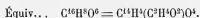
L'oxybenzoate d'aniline donne, par la chaleur, de l'aniline, du phénol et du

gaz carbonique. Déshydraté par l'anhydride phosphorique ou le trichlorure de phosphore, il fournit l'*anilide oxybenzoïque*:



corps qui cristallise en aiguilles incolores, soyeuses, fusibles à 154-155 degrés; il fournit des dérivés métalliques et n'est saponifié que par les alcalis en fusion (K.).

*Acide méthoxybenzoïque.*



Il a été préparé par Graebe et Schultzen en chauffant en vase clos, à 140 degrés, une molécule d'acide oxybenzoïque avec deux molécules de potasse et autant d'iodure de méthyle; on décompose ensuite l'éther méthylique ainsi formé par la potasse caustique. Oppenheim et Pfaff sont arrivés au même résultat en oxydant par le permanganate de potassium l'éther méthylique du m-crésylol, et Körner en attaquant par le sodium et l'acide carbonique l'éther méthylique du bromophénol, d'après la méthode de Kékulé.

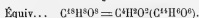
Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles incolores, rappelant celles de l'acide anisique. Il fond à 98°,5 (G.), à 106-107 degrés (O. et P.). Il est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus à chaud, dans l'alcool et dans l'éther; chauffé modérément, il se sublime en longues aiguilles.

Les *sels de potassium* et d'*ammonium* sont solubles dans l'eau, facilement cristallisables.

Le *sel de calcium*,  $2 C^{16}H^7CaO^6 + H^2O^3$ , cristallise en aiguilles plus solubles à chaud qu'à froid (G. et S.). Suivant Oppenheim et Pfaff, il peut contenir deux molécules d'eau de cristallisation.

Le *sel d'argent*,  $C^{16}H^7AgO^6$ , est un précipité blanc, peu soluble à froid; une solution bouillante l'abandonne par le refroidissement en longues aiguilles brillantes (G. et S.).

*Acide acétoxybenzoïque.*



Obtenu par Heintz en chauffant à 100-110 degrés l'acide oxybenzoïque avec le chlorure acétique. Il est en cristaux fusibles à 127 degrés, solubles dans l'eau, surtout à chaud, dans l'alcool et dans l'éther. Les lessives alcalines le dédoublent en acides acétique et oxybenzoïque.

Les *sels alcalins* et *alcalino-terreux* sont amorphes, très solubles dans l'eau.

L'*acide nitro-acétoxybenzoïque* se prépare en chauffant l'acide libre avec l'acide nitrique.

*Acide phénoxyacétique-m-carbonique.*

Équiv...  $C^{18}H^8O^{10}$ .

Atom...  $C^9H^8O^5 = CO^2H.CH^3.O.C^6H^4.CO^2H$ .

L'acide m-aldéhydrophénoxyacétique,  $C^{18}H^8O^8$ , s'oxyde lentement à l'air humide, rapidement en présence du permanganate en solution très étendue et chaude; on filtre pour séparer l'hydrate de manganèse et on traite par l'acide chlorhydrique pour mettre l'acide dicarbonique en liberté (Elkan).

Il cristallise en aiguilles fusibles à 206 degrés, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique glacial.

*Chlorure oxybenzoïque.*

Équiv...  $C^{14}H^4Cl^3PhO^3$ .

Atom...  $C^7H^4Cl^3PhO^3 = COCl.C^6H^4.O.PhCl^2$ .

Lorsqu'on ajoute à de l'acide oxybenzoïque sec un peu plus d'une molécule de perchlorure de phosphore, la réaction commence à froid, et on la termine au bain-marie. En distillant dans le vide, il passe d'abord de l'oxychlorure de phosphore; puis, vers 170 degrés, sous une pression de 11-12 millimètres, un liquide incolore réfringent, ayant pour densité 1,548 à 20 degrés et pour formule:  $C^{14}H^4Cl^3PhO^6$ . Chauffé pendant trente heures, vers 150 degrés, avec une molécule de perchlorure, il se convertit en un nouveau chlorure ayant la formule ci-dessus, passant à 178 degrés sous une pression de 11 millimètres; chauffé vers 180 degrés, avec une nouvelle molécule de perchlorure, ce dernier fournit à son tour le *trichlorure-m-chlorobenzoïque*,  $C^{14}H^4Cl^4$ , liquide bouillant à 247-248 degrés.

*Acide m-carboxylphényl-o-phosphorique.*

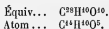
Équiv...  $C^{14}H^7PhO^{12}$ .

Atom...  $C^7H^7PhO^6 = CO^2H.C^6H^4.O.P^3O(OH)^3$ .

Lorsqu'on distille lentement le chlorure précédent, à la pression ordinaire, il se dédouble en oxychlorure de phosphore et en dérivés chlorés, que l'eau détruit avec production d'acide m-carboxylphényl-o-phosphorique. Il est préférable, pour obtenir ce dernier, de traiter simplement par l'eau, soit ce chlorure, soit son générateur,  $C^{14}H^4Cl^3PhO^6$ .

Il cristallise en aiguilles groupées en étoiles, fusibles à 200-201 degrés; il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Chauffé avec de l'eau, à 150-160 degrés, il se scinde en acides phosphorique et oxybenzoïque :

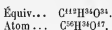


**Anhydrides oxybenzoïques.***1° Di-m-oxybenzoïde.*

En chauffant à 40-50 degrés l'acide m-oxybenzoïque avec de l'oxychlorure de phosphore, Pellizzari a obtenu un produit de condensation très simple :

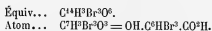


Il se dépose dans l'alcool en petits cristaux microscopiques, neutres, solubles dans l'alcool bouillant, non colorables par le perchlorure de fer. Il donne avec l'ammoniaque ou l'aniline de l'acide oxybenzoïque, mais il ne paraît pas susceptible de s'unir à l'anhydride acétique.

*2° Octométaxybenzoïde.*

Il prend naissance en même temps que le précédent, dont on le sépare au moyen de l'alcool bouillant, véhicule dans lequel il est à peine soluble.

C'est une poudre amorphe, fusible à 160-165 degrés. Il est très soluble dans le chloroforme. Il se comporte d'ailleurs comme l'anhydride précédent vis-à-vis des réactifs (Pellizzari).

**Dérivés bromés, iodés et nitrés.***Acide tribromoxybenzoïque.*

L'acide oxybenzoïque dissous absorbe le brome et il en prend immédiatement trois molécules, sans donner tout d'abord de précipité, pour engendrer un dérivé tribromé. Au bout de quelque temps, il se forme une petite quantité d'un précipité blanc, floconneux. Une autre molécule de brome peut encore être absorbée, mais lentement, avec formation d'un précipité rougeâtre, le

soluté se colorant en brun. Les mêmes phénomènes se manifestent lorsqu'on fait réagir trois ou quatre molécules de brome dissous sur le m-oxybenzoate de soude dissous. En agitant la liqueur avec de l'éther, on obtient à l'évaporation un corps solide, jaunâtre, qui répond à la formule :



et qui perd son eau d'hydratation à 100 degrés (Berthelot et Werner).

L'acide tribromoxybenzoïque est soluble dans l'alcool et dans l'éther; sa solution aqueuse, bouillante, l'abandonne par le refroidissement en petites aiguilles incolores, fusibles à 146-147 degrés (Werner). 3 grammes, dissous dans 400 centimètres cubes d'eau, dégagent 1 Cal. 3 à la température de 16 degrés.

*Acide iodoxybenzoïque.*

Équiv...  $C^{14}H^3IO^6$ .

Atom...  $C^7H^3IO^3 = OH.C^6H^3I.CO^2H$ .

Il prend naissance lorsqu'on traite une solution alcoolique de l'acide libre par l'iode et l'oxyde mercurique. Il se forme en même temps un peu de di-iodophénol facile à séparer, grâce à son insolubilité dans l'eau. Il cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles incolores, peu solubles à froid. Weselsky n'a pu constater, avec certitude, comme avec l'acide salicylique, la formation d'un dérivé biiodé.

ACIDES NITROXYBENZOÏQUES.

Équiv...  $C^{14}H^5(AzO^4)O^6 + H^2O^2$ .

Atom...  $C^7H^5(AzO^2)O^3 + H^2O(CO^2H : OH : AzO^2 = 1.3.6)$ .

1° *Acide (a-)o-nitré.*

Équiv...  $C^{14}H^5(AzO^4)O^6 + H^2O^2$ .

Atom...  $C^7H^5(AzO^2)O^3 + H^2O(CO^2H : AzO^2 : OH = 1.2.3)$ .



FIG. 115.

SYN. — *Acide-α.*

Obtenu par Griess en faisant bouillir avec une lessive de potasse l'acide (a-)o-nitro-m-amidobenzoïque.

Il cristallise dans l'eau en prismes épais, fusibles à 169 degrés. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther : la solution aqueuse est légèrement colorée en rouge brun par le perchlorure de fer.

Le sel de baryum,  $C^{14}H^3(AzO^4)Ba^2O^6 + 6H^2O^2$ , est en prismes rougeâtres, très solubles dans l'eau.

## 2° Acide (v)-o-nitré.



FIG. 116.

SYN. — Acide-γ.

Il se forme lorsqu'on fait bouillir l'acide (v)-o-nitro-m-amidobenzoïque avec la potasse. Il prend encore naissance, en même temps que les acides (s-) et p-nitrobenzoïques, lorsqu'on attaque l'acide oxybenzoïque, dissous dans un peu d'eau bouillante, avec de l'acide nitrique étendu (Griess).

On dissout 40 grammes d'acide oxybenzoïque dans une petite quantité d'eau bouillante, on ajoute 100 centimètres cubes d'acide nitrique d'une densité de 1,045, et on fait bouillir le tout pendant un quart d'heure. Par le refroidissement, la plus grande partie de l'acide-β (acide p-nitré) se dépose sous forme de lamelles jaunâtres, qu'on sépare par filtration. On concentre fortement au bain-marie la liqueur filtrée, de manière à obtenir par le refroidissement une masse cristalline qu'on lave à l'eau froide, pour laisser de côté un peu d'acide-β. Les liqueurs aqueuses étant saturées à l'ébullition par le carbonate de baryum, puis concentrées, sont précipitées par l'alcool, qui sépare encore un peu de l'acide-β, à l'état de sel barytique. On évapore à sec la liqueur alcoolique, on reprend par un peu d'eau bouillante : après vingt-quatre heures, il se dépose le sel de baryum de l'acide-α, celui de l'acide-γ restant dissous. On purifie tous ces sels par cristallisation et on met en liberté les acides organiques par l'acide sulfurique.

L'acide-γ cristallise en lamelles d'un jaune clair, assez solubles dans l'eau froide, fusibles à 178 degrés, renfermant une molécule d'eau de cristallisation ; il est doué d'une saveur sucrée très prononcée.

Le sel de baryum,  $C^{14}H^4Ba(AzO^4)O^6 + 3Aq$ , est très soluble dans l'eau.

3° Acide (*s*-)*m*-nitré.Équiv...  $C^{14}H^5(AzO^4)O^6 + H^2O^2$ .Atom...  $C^7H^5(AzO^2)O^2 + H^2O(CO^2H : OH : AzO^2 = 1.3.5)$ .

Fig. 117.

SYN. — Acide- $\gamma$ .

Préparé comme il a été dit plus haut, il est en lamelles confusément cristallines, à quatre ou six pans, fusibles à 167 degrés, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther ; sa saveur est acide et astringente.

Le sel de baryum,  $C^{14}H^4Ba(AzO^4)O^6 + 3H^2O^2$ , est sous forme de prismes jaunâtres, très solubles dans l'eau froide (G.).

4° Acide *p*-nitré.

Fig. 118.

 $(CO^2H : OH : AzO^2 = 1.3.4)$ .SYN. — Acide- $\beta$ .

Purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, en présence du noir animal lavé, il se présente sous forme de lamelles jaunes, fusibles à 230 degrés, peu solubles à froid. Cet acide, probablement identique avec celui qui a été signalé par Gerland, se forme encore lorsqu'on attaque par l'acide azoteux l'acide diazo-amidobenzoïque dérivé de l'acide  $\beta$ -amidobenzoïque (acide *p*-nitro-*m*-amidobenzoïque).

Le sel de baryum,  $C^{14}H^3Ba^2(AzO^4)O^6 + H^2O^2$ , cristallise en lamelles orangées ou en aiguilles rouges, à peine solubles dans l'eau (G.).

## ACIDE TRINITRO-OXYBENZOÏQUE.

Équiv...  $C^{14}H^3(AzO^4)^3O^6$ .Atom...  $C^7H^3(AzO^4)^3O^3 = OH.C^6H(AzO^2)^3.CO^2H$ .

Il a été préparé par Griess en chauffant avec de l'acide nitrique ordinaire l'acide m-diazo-amidobenzoïque,  $C^{18}H^{14}Az^3O^8$ ; par Beilstein et Geitner en attaquant par l'acide azotique fumant l'acide m-amidobenzoïque.

Il cristallise dans l'acide nitrique en gros cristaux vitreux, doués d'une saveur très amère, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Chauffé graduellement, il fond et détone violemment.

Le sel d'ammonium,  $C^{14}H^3(AzH^1)(AzO^4)^3O^6$ , cristallise en petites colonnettes jaunâtres (G.).

Le sel de baryum,  $C^{14}HBa^2(AzO^4)^3O^6 + 3H^2O^2$ , est en aiguilles jaunes, épaisses, assez solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Il est très explosif.

Le sel d'argent,  $C^{14}H^3Ag(AzO^4)^3O^6$ , est en cristaux jaunes, groupés concentriquement.

En attaquant à l'ébullition, dans un appareil à reflux, l'anthraflavone par un grand excès d'acide nitrique d'une densité de 1,4, Schardinger a obtenu de l'anthraflavone tétranitrée, et des eaux mères qui déposent par concentration des tablettes rouges, volumineuses; ces derniers sont purifiés en passant par le sel de cuivre, qu'on décompose par l'acide sulfurique; l'éther enlève alors un acide qui cristallise en aiguilles ou en prismes, avec une molécule d'eau. C'est un acide oxybenzoïque trinitré qui cristallise en tables dans l'eau, et en prismes dans l'alcool. Il fond à 105 degrés et se volatilise, après avoir perdu son eau de cristallisation; vers 200 degrés, il noircit, entre en ébullition et détone souvent brusquement. Il prend d'ailleurs naissance lorsqu'on attaque par l'acide nitrique bouillant l'anthraflavone tétranitrée.

Le sel de potassium cristallise en fines aiguilles.

Le sel de baryum,  $C^{14}HBa^2(AzO^4)^3O^6 + 2H^2O^2$ , est en aiguilles étoilées, solubles dans l'eau. Il se décompose avec explosion au voisinage de 290 degrés.

Le sel de cuivre,  $C^{14}HCu^2(AzO^4)^3O^6 + 5H^2O^2$ , est en longues aiguilles vertes, ne retenant plus qu'un équivalent d'eau à 100 degrés. Il fait explosion vers 237 degrés (S.).

## ACIDE IODONITRO-OXYBENZOÏQUE.

Équiv...  $C^{14}H^4I(AzO^4)^3O^6$ .Atom...  $C^7H^4I(AzO^2)^3O^3 = OH.C^6H^3I(AzO^2)^3.CO^2H$ .

Dérivé bisubstitué préparé par Weselsky en traitant une solution alcoolique d'acide oxybenzoïque nitré par l'iode et l'oxyde de mercure.



Il est en cristaux jaune-citron, peu solubles dans l'eau, très solubles à chaud dans l'alcool.

Le sel de baryum,  $C^{14}H^3IBa(AzO^4)O^6 + 3 H^2O^2$ , est sous forme de cristaux microscopiques, d'un rouge-aurore (W.).

## IV

## ACIDE PARA-OXYBENZOÏQUE.

Équiv...  $C^{14}H^6O^6 = C^{14}H^4(H^2O^2)(O^4)$ .

Atom...  $C^7H^6O^3 = OH.C^6H^4.CO^2H$ .

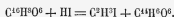


FIG. 119.

SYN. — *Acide paroxybenzoïque.*

## FORMATION. — PRÉPARATION.

Il a été découvert en 1863 par Saytzev en chauffant en tubes scellés pendant quinze heures, à 125 degrés, l'acide anisique avec de l'acide iodhydrique :



On chasse l'iode de méthyle par la chaleur et on purifie le résidu par plusieurs cristallisations dans l'eau et dans l'alcool. On obtient finalement des cristaux incolores qui répondent à la formule suivante :



Au lieu d'opérer en vases scellés, on peut simplement chauffer l'acide anisique avec un excès d'une solution d'acide iodhydrique bouillant à 127 degrés (Fitz et Ladenburg). Barth décompose l'acide anisique par trois fois son poids de potasse dissoute dans la plus faible quantité d'eau possible : on évapore, on chauffe graduellement, tant que le produit se boursouffle ; on reprend par l'eau, on acidule avec l'acide sulfurique et on agite avec l'éther.

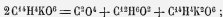
L'acide paroxybenzoïque prend encore naissance dans plusieurs réactions :

1° Lorsqu'on dirige un courant de gaz nitreux dans une solution très étendue et bouillante d'acide paramidobenzoïque ;

2° Lorsqu'on fond avec la potasse caustique la carthamine (Malin); la tyrosine,

le paracrésol, l'acide phlorétique et l'acide benzoïque (Barth); certaines matières résineuses, comme la résine acaroïde, le benjoin, l'aloès, le sang-dragon (Barth et Hlasiwetz); l'acide p-sulfobenzoïque (Remsen); le produit qui résulte de l'action du perchlorure de phosphore sur l'essence d'amandes amères (B. et H.);

3° En chauffant à 170-210 degrés, dans un courant de gaz carbonique, le phénol sodé; ou encore, en attaquant à 180 degrés le phénol par le potassium et le gaz carbonique (Kolbe); on sait que dans le dernier cas, si on chauffe seulement à 130-150 degrés, il se forme simplement de l'acide salicylique, tandis que, dans le premier cas, ce dernier est accompagné d'un peu d'acide paroxybenzoïque (Ost). Le salicylate de potassium se décompose, d'ailleurs, vers 220 degrés, en acide carbonique, phénol et paroxybenzoate de potassium (K.) :



4° Dans l'attaque à 100 degrés du chlorure de carbone et du phénol, en présence de la soude alcoolique (Reimer et Tiemann); mais il y a en même temps production d'acide salicylique, et peut-être d'acide oxybenzoïque :



Avec la potasse ou la soude, c'est toujours l'acide paroxybenzoïque qui domine le mélange (Hasse) ;

5° En oxydant au moyen du permanganate de potassium, d'après la méthode de Baumann, le p-crésylsulfate de potassium dérivé du p-crésol (Heymann et Königs).

Pour préparer l'acide paroxybenzoïque, on dissout à chaud de la potasse solide dans du phénol et on dessèche rapidement la masse à une température convenable : si on ne chauffe pas assez, il reste de l'eau et le rendement est médiocre; si on élève trop la température, l'oxygène de l'air est absorbé, la masse se colore et s'altère profondément. Le produit desséché, qui doit être d'un rouge brun clair, est introduit dans des boîtes cylindriques en tôle percées de trous, qu'on place dans un cylindre plus grand; celui-ci est chauffé à 180 degrés et disposé de telle manière qu'on peut y faire passer un courant d'acide carbonique et recueillir le phénol qui distille.

Le courant gazeux est lent au début pour modérer la réaction, la masse ne devant pas entrer en fusion; la réaction est terminée lorsqu'il ne distille plus de phénol. Le produit brut est dissous dans l'eau, puis précipité par l'acide chlorhydrique; on le décolore par le charbon ou le zinc et l'acide chlorhydrique; ou mieux, on le transforme en éther éthylique, qu'on saponifie par un alcali. La petite quantité d'acide salicylique, qui se forme toujours dans la réaction, se trouve dans les eaux mères, d'où on peut l'extraire au moyen du chloroforme. Le meilleur véhicule pour obtenir de beaux cristaux est l'alcool étendu qui abandonne à l'évaporation lente des prismes clinorhombiques bien développés (Hartmann).

## PROPRIÉTÉS.

L'acide paroxybenzoïque cristallise dans l'eau en petits prismes, courts, retenant une molécule d'eau qu'ils perdent à 100 degrés, en devenant opaques et en se sublimant. Sa densité est de 1,468 à 4 degrés (Schröder), de 1,495 (Colson); il bout vers 210 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; il exige à zéro 530 parties d'eau pour se dissoudre (Ost), et seulement 126 parties d'eau à 15 degrés (Saytzev); sa solubilité est faible dans le chloroforme et dans le sulfure de carbone, ce qui permet de le séparer de l'acide salicylique et de l'acide benzoïque (Barth).

Chauffé au bain métallique, il fond d'abord en donnant un liquide légèrement jaunâtre, qui commence, vers 300 degrés, à perdre de l'acide carbonique; de 300 à 350 degrés, il distille de l'eau et du phénol, puis le liquide se trouble, et, vers 350 degrés, il se prend en une masse blanchâtre, amorphe, le *paroxybenzide* ou anhydride paroxybenzoïque (Klepl). Chauffé avec 8 à 10 parties de soude caustique, il se décompose partiellement, vers 355 degrés, en phénol et gaz carbonique (Barth et Schreder).

Il ne réduit point la liqueur cupro-potassique et ne donne point avec le chlorure ferrique la coloration violette qu'on obtient avec l'acide salicylique, mais seulement un précipité jaune, amorphe. Traité par le perchlorure de phosphore, il engendre un chlorure, que l'eau décompose avec formation d'acide p-chlorobenzoïque (Saytzev, Barth et Hlasiwetz). Le brome en excès, dans la solution aqueuse, donne un précipité floconneux, cristallin, de phénol tribromé.

## PAROXYBENZOATES.

L'acide paroxybenzoïque est connu sous deux formes, à l'état anhydre comme ses isomères, et à l'état hydraté. Les déterminations thermiques indiquent que les deux acides dissous sont sous une forme identique dès les premiers moments de la dissolution (Berthelot et Werner); en comparant les expériences faites avec l'acide déshydraté, liquide ou dissous, on trouve pour la chaleur de dissolution :

$$-5^{\text{Cal}},58,$$

tandis qu'elle est de  $-7^{\text{Cal}},72$  pour l'acide hydraté.

La chaleur de neutralisation par le premier équivalent d'alcali est de  $12^{\text{Cal}},731$ , c'est-à-dire sensiblement la même que celle de ses isomères, de l'acide acétique ou de l'acide lactique dissous; on a ensuite :

$$\begin{array}{ll} 2^{\text{e}} \text{ équivalent} & + 8^{\text{Cal}},767. \\ 3^{\text{e}} \text{ équivalent} & + 0^{\text{Cal}},696. \end{array}$$

Ainsi le deuxième équivalent dégage dans une liqueur, même très étendue, une quantité de chaleur bien plus forte que celle développée par l'acide sali-

cylique : elle est voisine de celle qu'engendrent le phénol et l'acide m-oxybenzoïque dans les mêmes conditions; enfin, toujours comme pour ce dernier, le troisième équivalent d'alcali dégage encore une certaine quantité de chaleur. En somme, les trois acides oxybenzoïques, dans l'état dissous, dégagent sensiblement la même quantité de chaleur en se combinant avec un seul équivalent d'alcali, à la manière des acides monobasiques proprement dits. Leur chaleur de dissolution dans l'eau diffère également fort peu. Mais la diversité s'accuse pour le second équivalent d'alcali, lequel manifeste par un nouveau dégagement de chaleur la fonction phénolique des acides *méta* et *para*, tandis que l'action est à peine marquée avec l'acide *ortho* : diversité qui répond à celle des trois oxyphénols susceptibles d'être regardés comme les générateurs des trois acides oxybenzoïques (B. et W.).

Les paroxybenzoates ont été étudiés par Saytzev, Barth, Hlasiwetz et Hartmann.

Le *sel d'ammonium*,  $C^{14}H^5(AzH^4)O^6$ , cristallise avec une molécule d'eau (H.), tandis que le *sel de potassium*,  $C^{14}H^5KO^6$ , retient trois molécules d'eau, alors que celui de *sodium*, qui cristallise en tablettes, en contient cinq. Chauffé à 280-285 degrés, ce dernier sel se convertit partiellement en salicylate (K.).

Le *sel de baryum*,  $C^{14}H^5BaO^6 + H^2O^2$ , cristallise en rhomboédres (H.); Barth et Hlasiwetz l'ont obtenu en aiguilles avec un équivalent d'eau. Préparé au moyen d'un sel monobasique et de l'eau de baryte, il est sous forme d'une poudre cristalline, amorphe, à peine soluble dans l'eau froide (B.).

Le *sel de calcium*,  $C^{14}H^5CaO^6 + 2 H^2O^2$ , est en fines aiguilles, groupées en étoiles, très solubles dans l'eau (S.). Soumis à la distillation sèche, il se scinde en gaz carbonique, phénol, acides salicylique et  $\alpha$ -oxysophtalique, oxyde de diphenylène,  $C^{24}H^8O^2$ , et oxyde diphenylcarbonique,  $C^{20}H^8O^4$  (Goldschmidt).

Le *sel de cadmium*,  $C^{14}H^5CdO^6 + 2 H^2O^2$  et  $3 H^2O^2$ , cristallise dans le premier cas, à chaud, en aiguilles (S.), tandis qu'il se dépose avec trois molécules d'eau par une évaporation lente (B. et H.). Il est très soluble dans l'eau.

Le *sel de plomb*,  $C^{14}H^5PbO^6 + H^2O^2$ , est en paillettes irisées, rappelant celles de l'acide benzoïque, prenant par la dessiccation un éclat argentin, caractéristique.

Le *sel de cuivre*,  $C^{14}H^5CuO^6 + 3 H^2O^2$ , est en petites aiguilles d'un vert clair, que l'eau altère à l'ébullition.

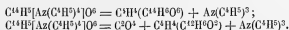
Le *sel de zinc* est sous forme de beaux cristaux, larges, feuilletés.

Le *sel d'argent*,  $C^{14}H^5AgO^6 + 5 Aq$ , est en longues aiguilles, assez solubles dans l'eau bouillante (S.). Lorsqu'il ne retient que deux molécules d'eau, il cristallise en lamelles (B. et H.).

Le *paroxybenzoate de méthylammonium* est une masse radiée, déliquescente, que la chaleur dédouble en méthylamine, phénol et gaz carbonique (Kupferberg).

Le *sel de tétréthylammonium* se décompose partiellement, à la distillation

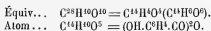
sèche, en triéthylamine et en éther p-oxybenzoïque d'une part, en triéthylamine, phénéthol et acide carbonique d'autre part :



Le sel de triéthylphénylammonium,  $\text{C}^{14}\text{H}^5[\text{Az}(\text{C}^4\text{H}^5)^3(\text{C}^{12}\text{H}^5)]$ , se scinde à chaud en diéthylaniline, éther éthylparoxybenzoïque, tandis que le sel d'aniline donne du phénol, de l'acide carbonique et de l'aniline (K.).

#### ANHYDRIDES PAROXYBENZOÏQUES.

##### 1° Anhydride p-oxybenzoïque.

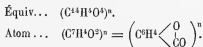


L'éther méthylque ou anhydride anisique,  $2 \text{C}^2\text{H}^2(\text{C}^{28}\text{H}^{10}\text{O}^{10})$ , en atomes :



cristallise dans l'éther en fines aiguilles, fusibles à 99 degrés, pouvant passer à la distillation. Il est insoluble dans l'eau et dans les alcalis étendus, très soluble dans l'alcool et dans l'éther (Pisani).

##### 2° Para-oxybenzide.



On le prépare en chauffant graduellement et avec précaution, entre 300 et 350 degrés, 150 à 200 grammes d'acide p-oxybenzoïque dans une cornue à col large et recourbé, jusqu'à ce que le produit, d'abord liquéfié, se prenne brusquement en une masse solide; on purifie cette dernière à l'alcool bouillant, véhicule dans lequel elle est insoluble.

Le p-oxybenzide est un produit blanc, amorphe, infusible, qui se décompose au-dessus de 350 degrés en se charbonnant. Il est insoluble dans les dissolvants usuels. L'ammoniaque et le carbonate sodique l'attaquent à peine; l'alcool, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendu sont sans action, tandis que la potasse concentrée le transforme en acide p-oxybenzoïque; la soude agit de la même manière, mais plus lentement. Chauffé au bain-marie avec de l'acide sulfurique concentré, il se transforme en acide p-oxybenzoïque-sulfonique :



corps qui cristallise en lamelles orthorombiques, peu solubles dans l'eau froide, donnant avec le perchlorure de fer une coloration rouge-cerise, et que la potasse en fusion change en acide protocatéchique,  $C^{14}H^6O^8$ .

Chauffé vers 400 degrés, au bain métallique, dans un courant de gaz carbonique, le p-oxybenzide devient du *phényl-p-oxybenzoate de phényle* :



Le produit distillé est purifié par cristallisation dans l'alcool absolu, puis dans l'acide acétique, enfin dans l'alcool à 30 pour 100. Il est en houppes blanches, à éclat gras, fusibles à 73-78 degrés, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme. La potasse alcoolique ou l'acide chlorhydrique à 200 degrés met en liberté l'acide *phényl-p-oxybenzoïque* :



qui cristallise en prismes fusibles à 195°,5, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. L'anhydride acétique, par une action prolongée, le transforme en un anhydride fusible à 88 degrés, tandis que l'hydrate de baryum, par fusion, le décompose en gaz carbonique et phénate de phényle fusible à 27-28 degrés.

Chauffé dans un courant de vapeur d'eau, vers 250 degrés, le p-oxybenzide donne naissance à de l'acide p-oxybenzoïque, à du phénol et à du gaz carbonique. Distillé dans un courant de chlore, il fournit une petite quantité de chlorure de Julin,  $C^{12}Cl^6$ . Dans un courant de gaz ammoniac, vers 250 degrés, il engendre du paroxybenzonnitrile,  $C^{12}H^5O^2(C^2Az)$ .

Le p-oxybenzide n'est pas attaqué lorsqu'on le distille avec du perchlorure de phosphore; mais en tubes scellés, à 290-300 degrés, avec cinq molécules de ce réactif, après six heures d'action, on obtient un mélange d'acide p-chlorobenzoïque et de trichlorure p-chlorobenzoïque,  $C^{14}H^4Cl^3$ ; ce chlorure, qui passe à 240-260 degrés, est transformé à chaud par l'acide sulfurique en acide p-chlorobenzoïque (K.).

### 3° *Acide para-oxybenzoyl-p-oxybenzoïque.*

Équiv...  $C^{28}H^{10}O^{10}$ .

Atom...  $C^{14}H^{10}O^5 = CO^2H.C^6H^4.O.CO.C^6H^4.OH$ .

Il se forme lorsqu'on distille à sec l'acide p-oxybenzoïque et qu'on arrête l'opération lorsque la perte est de 15 pour 100. On épuise le résidu par le chloroforme, par l'eau bouillante, puis par l'alcool à 50 degrés, qui s'empare du nouvel acide. Cristallisé enfin dans l'alcool à 30 degrés, il est en aiguilles courtes, fusibles à 261 degrés, à peine solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther; les alcalis le dissolvent aisément et le convertissent, même à froid, en acide p-oxybenzoïque (K.).

Le *sel sodique*,  $C^{28}H^9NaO^{10}$ , cristallise en lamelles très solubles.

Le *sel de baryum*,  $C^{28}H^9BaO^{10}$ , préparé avec le précédent et le chlorure de baryum, cristallise confusément. L'eau mère abandonne de belles lamelles, ayant pour composition :



Le *dérivé acétylé*,  $C^5H^9O^2(C^{28}H^{10}O^{10})$ , obtenu avec l'anhydride acétique, est en lamelles fusibles à  $216^{\circ},5$ , peu solubles dans les dissolvants usuels.

#### 4° *Acide di-paroxybenzoïque-p-oxybenzoïque.*

Équiv...  $C^{42}H^{14}O^{14}$ .

Atom...  $C^{24}H^{14}O^7 = CO^2H.C^6H^4.O.CO.C^6H^4.O.CO.C^6H^4.OH$ .

Il prend naissance en même temps que le paroxybenzide et on l'extrait du résidu brut au moyen de l'alcool bouillant. La solution alcoolique étant évaporée, on lave le résidu avec du chloroforme et on le purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Poudre blanche, fusible à  $130$  degrés, insoluble dans l'eau et le chloroforme, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. La soude faible, l'ammoniaque, le carbonate sodique la dissolvent et la transforment lentement en acide p-oxybenzoïque. Avec l'alcool et l'acide chlorhydrique, on obtient de l'éther p-oxybenzoïque.

Le *sel sodique*,  $C^{42}H^{13}NaO^{14}$ , est en aiguilles peu solubles dans l'eau, très solubles dans les lessives alcalines.

Le *dérivé acétylé*,  $C^4H^9O^2(C^{42}H^{14}O^{14})$ , préparé avec l'anhydride acétique, cristallise en aiguilles soyeuses, fondant vers  $230$  degrés; il est soluble dans l'acide acétique, insoluble dans le chloroforme, très soluble dans les lessives alcalines (Klepl).

#### 5° *Tétra-p-oxybenzoïde.*

Équiv...  $C^{56}H^{18}O^{18}$ .

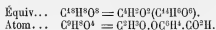
Atom...  $C^{28}H^{18}O^9$ .

Obtenu par Piluti en chauffant l'acide p-oxybenzoïque avec de l'oxychlorure de phosphore, à une température ne dépassant pas  $50$  degrés :



Poudre blanche, insoluble dans les dissolvants usuels, décomposable à chaud sans fondre, reproduisant son générateur sous l'influence des alcalis.

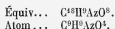
## ACIDE ACÉTOXYLBENZOÏQUE.



Il se forme lorsqu'on fait réagir l'anhydride acétique sur l'acide paroxybenzoïque.

Il cristallise dans le chloroforme en grosses lamelles argentées, à peine solubles dans l'eau froide, fondant à 185 degrés. Les sels alcalins et alcalino-terreux cristallisent aisément (Klepl).

## ACIDE P-OXYBENZURIQUE.



D'après Baumann et Herter, l'acide p-oxybenzoïque, en traversant l'organisme, se comporte à la manière de l'acide benzoïque : il se convertit en un corps analogue à l'acide hippurique, l'acide p-oxybenzurique :



La même glycollamine se rencontre aussi dans l'urine après l'absorption de l'hydro-p-coumarate de sodium (Schotten).

L'acide p-oxybenzurique cristallise en prismes courts, fondant vers 228 degrés en se décomposant. Il est insoluble dans l'éther, assez soluble dans l'eau, beaucoup plus dans l'alcool. A l'ébullition, l'acide chlorhydrique concentré le dédouble en ses générateurs, c'est-à-dire en acide paroxybenzoïque et sucre de gélatine ; sa solution est troublée peu à peu par l'eau de brome, avec formation d'un précipité.

## ACIDE ANISIQUE.

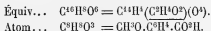


FIG. 120.

SYN. — *Acide méthylparoxybenzoïque*. — *Hydrate d'anisyle*. — *Acide draconique*.

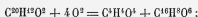
*Formation.*

Il a été découvert par Cahours, en 1849, en faisant réagir sur l'essence d'anis concrète l'acide nitrique faible.



Il prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on oxyde par l'acide nitrique étendu ou le mélange chromique les essences de fenouil (Cahours) et d'estragon (Laurent), le rouge de chica (Erdmann); l'alcool ou l'aldéhyde anisique, corps qui dérivent comme lui de l'anéthol,  $C^{20}H^{12}O^2$  :

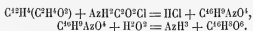


2° En faisant réagir à 120 degrés l'acide p-oxybenzoïque sur un mélange formé de deux molécules de potasse caustique et deux molécules d'éther méthyl-iodhydrique (Ladenburg);

3° Dans l'oxydation par le mélange chromique de l'éther méthylique du p-crésol (Körner);

4° En chauffant l'essence de moutarde anisique avec la poudre de cuivre, réaction qui engendre le nitrile anisique (H. Salkowski);

5° Lorsqu'on attaque l'anisol par le chlorure d'urée, en présence du chlorure d'urée, d'où résulte un acide transformable en acide anisique (Gattermann et Schmidt) :



### Préparation.

Pour le préparer, Cahours fait bouillir l'essence d'anis concrète avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,2 (23 degrés B.); la solution filtrée, pour séparer un produit résineux, abandonne par le refroidissement l'acide anisique, qu'on purifie en passant par le sel ammoniacal et par le sel plombique; ce dernier est ensuite décomposé par l'hydrogène sulfuré et l'acide libre est purifié par sublimation.

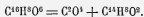
Fitz et Ladenburg ajoutent 1 partie d'essence d'anis dans un mélange chauffé à 50 degrés, formé de 5 parties de bicarbonate de potassium, 20 parties d'eau et 10 parties d'acide sulfurique; la réaction commence immédiatement et ne dure que quelques minutes. Après le refroidissement, on sépare l'acide anisique par filtration, on le reprend par l'ammoniaque pour rendre insoluble l'oxyde chromique et on précipite la solution filtrée par l'acide chlorhydrique.

L'acide anisique cristallise en prismes incolores, qui appartiennent au système clinorhombique (Mügge), dont les faces sont souvent fort grandes et dont les angles *mm* sont de 114 degrés et de 66 degrés; mais les arêtes aiguës sont le plus souvent tronquées, la base est remplacée par deux facettes principales et trois facettes secondaires très petites; il est parfois en longues aiguilles inodores, qui possèdent beaucoup d'éclat; sa densité est de 1,364 (Schröder). Il fond à 184°,2 (corr.), bout entre 275 et 280 degrés (Persoz). Il est extrêmement peu soluble dans l'eau, car 1 partie exige, à 18 degrés, 2500 parties d'eau environ (Rossel); suivant Berthelot, à cette température, 1 litre d'eau en perd

seulement 0,27; il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, surtout à chaud. On peut le volatiliser sans décomposition, sous forme d'aiguilles d'un blanc de neige (Cahours).

Chauffé avec de l'acide iodhydrique, il se dédouble nettement en iodure de méthyle et en acide p-oxybenzoïque (Saytzev); il en est de même avec l'acide chlorhydrique concentré à 125-130 degrés (Graebe). Avec l'acide nitrique concentré, il y a formation d'acide nitrannique.

Chauffé avec de la baryte ou de la potasse caustique, il se dédouble en acide carbonique et en anisol,  $C^{14}H^8O^2$ , qui distille :



La potasse caustique fondue le transforme simplement en p-oxybenzoate de potassium. A la distillation sèche, le sel calcique donne beaucoup d'anisol, accompagné de phénol, d'éther méthylanisique, tandis qu'il reste dans la cornue un résidu de carbonate de chaux, de salicylate et d' $\alpha$ -oxyisophtate de calcium (Herzig et Goldschmidt). L'ammoniaque aqueuse, vers 250 degrés, le convertit en acide paroxybenzoïque. Ingéré dans l'organisme, il est éliminé par les urines à l'état d'acide anisurique.

Il se comporte, d'ailleurs, vis-à-vis des réactifs, comme un acide monobasique, fournit des dérivés de substitution avec les halogènes, etc.

#### ANISATES.

L'acide anisique se comporte comme un acide monobasique assez énergique vis-à-vis des bases : avec la soude, il dégage environ  $+13^{\text{Cal}}$ , comme l'acide p-oxybenzoïque; mais un second équivalent de soude ne donne pas sensiblement de chaleur, l'acide anisique ne fonctionnant plus comme phénol (Berthelot).

Les anisates sont pour la plupart cristallisables. Ceux des métaux alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau; ceux des métaux lourds, comme le mercure, l'argent et le plomb, sont peu solubles à froid. Les acides minéraux séparent l'acide anisique de ses dissolutions salines.

Les anisates ont été étudiés par Cahours, Borella, Engelhardt, Laurent et Ladenburg :

Le sel d'ammonium,  $C^{16}H^7(AzH^4)O^6$ , cristallise en lames parfois volumineuses, appartenant au système rhombique. Les angles de la base sont de 84 degrés et 96 degrés; les arêtes des bases sont terminées par des facettes inclinées l'une sur l'autre de  $161^{\circ}30'$ ; celles qui sont verticales sont le plus souvent tronquées. Ce sel est peu stable, car il devient opaque à l'air et perd, dans le vide, de l'ammoniaque, pour ne laisser vers 100 degrés que de l'acide anisique (Laurent).

Le sel de potassium cristallise en tables rhomboïdales ou hexagonales.

Le *sel de sodium*,  $C^{16}H^7NaO^6 + 5H^3O^3$ , cristallise en aiguilles; lorsqu'il se dépose dans l'alcool, il est sous forme de lamelles qui ne contiennent plus qu'un seul équivalent d'eau.

Le *sel de baryum*,  $C^{16}H^7BaO^6$ , cristallise par le refroidissement de ses solutions, d'abord en aiguilles, puis en paillettes rhomboïdales; on peut l'obtenir directement avec la baryte ou par double décomposition: lorsqu'on mélange des solutions de chlorure de baryum et d'anisate d'ammonium, il ne se produit rien tout d'abord; mais, au bout de quelques minutes, on voit se déposer de belles paillettes rhomboïdales.

Le *sel de strontium*,  $C^{16}H^7SrO^6 + H^3O^3$ , se prépare en ajoutant du chlorure de strontium dans une solution d'anisate d'ammonium; il se dépose peu à peu de petites lamelles rectangulaires ou hexagonales.

Le *sel de calcium*,  $C^{16}H^7CaO^6 + H^3O^3$ , se précipite immédiatement lorsqu'on verse du chlorure de calcium dans de l'anisate d'ammonium. Avec des solutions étendues, il se forme d'abord de fines aiguilles groupées, puis des lamelles rectangulaires.

Le *sel de magnésium*,  $C^{16}H^7MgO^6 + 2H^3O^3$ , est un sel très soluble, qui ne peut être préparé par double décomposition; il se prépare en saturant l'acide anisique par la magnésie.

Le *sel de zinc*,  $2C^{16}H^7ZnO^6 + 3H^3O^3$ , est en lamelles incolores, pouvant atteindre plusieurs centimètres de longueur (Borrella).

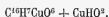
Le *sel de cadmium*,  $2C^{16}H^7CdO^6 + 3H^3O^3$ , présente les mêmes caractères que le précédent (B.).

Le *sel de manganèse*,  $2C^{16}H^7MnO^6 + 3H^3O^3$ , est en lamelles hexagonales, légèrement brunes, décomposables par l'eau bouillante.

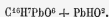
Le *sel de cobalt*,  $2C^{16}H^7CoO^6 + 3H^3O^3$ , cristallise en prismes d'un brun rougeâtre, tandis que celui de *nickel* est en masses cristallines vertes, ayant la même composition (B.).

Le *sel de chrome* est une poudre verte, cristalline, qui se dépose par le refroidissement d'une dissolution bouillante d'anisate de baryum additionnée de sulfate de chrome.

Le *sel de cuivre*,  $2C^{16}H^7CuO^6 + 3H^3O^3$ , se dépose en magnifiques lamelles d'un bleu-ciel, à peine solubles dans l'eau froide; l'eau chaude le dédouble en acide anisique et en *sel basique*, vert, ayant pour formule :



Le *sel de plomb*,  $C^{16}H^7PbO^6 + Aq$ , est un précipité blanc, que l'eau bouillante dissout et abandonne par le refroidissement en écailles brillantes. Il existe un sel basique ayant pour formule :



Le *sel ferrique* est sous forme d'un précipité jaune, formé d'aiguilles microscopiques.

Les *sels mercurieux* et *mercurique* sont des précipités blancs, susceptibles de cristalliser dans l'eau bouillante en fines aiguilles.

Le *sel d'argent*,  $C^{16}H^7AgO^6$ , est un précipité blanc, caséux, qui cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles ou en écailles nacrées.

L'*anisate d'alumine* se dépose lentement sous forme d'aiguilles éclatantes, très fines, lorsqu'on ajoute de l'alun, en solution étendue, dans de l'anisate d'ammonium.

L'*éther méthylque*,  $C^2H^2(C^{16}H^8O^6)$ , en atomes :



a été préparé par Cahours en distillant un mélange d'acide anisique, d'esprit de bois et d'acide sulfurique. Fitz et Ladenburg l'ont obtenu synthétiquement en attaquant l'acide p-oxybenzoïque par la potasse caustique et l'iodure de méthyle. Il cristallise en aiguilles fusibles à 45-46 degrés, bouillant vers 255 degrés.

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{16}H^8O^6)$ , préparé par Cahours au moyen de l'acide anisique, de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, est un liquide plus lourd que l'eau, bouillant à 250-255 degrés.

### Produits de substitution de l'acide paroxybenzoïque.

#### ACIDE FLUO-ANISIQUE.

Équiv...  $C^{16}H^7FO^6 = C^{14}H^3F(C^2H^4O^2)O^4.$

Atom...  $C^8H^7FO^3 = CH^3O.C^6H^3F.CO^2H.$



FIG. 121.

Il a été obtenu par Oliveri et Paterno en prenant pour point de départ l'acide amido-anisique correspondant, fusible à 180-181 degrés. On transforme ce corps en dérivé diazoamidé, qu'on décompose ensuite par l'acide fluorhydrique.

## DÉRIVÉS CHLORÉS.

1° *Acide m-chloro-p-oxybenzoïque.*Équiv...  $C^{14}H^5ClO^6 = C^{14}H^3Cl(O^2H^2)O^4$ .Atom...  $C^7H^5ClO^3 = OH.C^6H^3Cl.CO^2H$ .

FIG. 122.

Il se forme :

1° Par l'action du chlore gazeux sur le p-oxybenzoate d'argent. Un traitement par l'éther donne à l'évaporation des croûtes cristallines, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante, en présence du noir animal lavé (Peltzer);

2° Dans l'attaque de l'acide p-oxybenzoïque au moyen du perchlorure d'antimoine (Lossner);

3° En chauffant à 130 degrés l'o-chlorophénol avec le chlorure de carbone,  $CCl_4$ , en présence de la potasse alcoolique (Hasse).

Il cristallise en petites aiguilles soyeuses, groupées concentriquement, sublimes, fusibles à 188 degrés (P.), à 164-165 degrés (H.). Il exige 272,5 parties d'eau froide pour se dissoudre; mais il est plus soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il donne avec une solution concentrée de perchlorure de fer un précipité rouge brun, lorsque sa solution est neutre ou légèrement acide (P.). Traité par le perchlorure de phosphore, il engendre le chlorure de l'acide o-dichlorobenzoïque.

Le sel de baryum,  $C^{14}H^4ClBaO^6 + 3H^2O^2$ , perd son eau de cristallisation à 120 degrés (H.).

2° *Acide m-chloranisique.*Équiv...  $C^{16}H^7ClO^6 = C^{14}H^3Cl(C^2H^4O^2)O^4$ .Atom...  $C^8H^7ClO^3 = CH^3O.C^6H^3Cl.CO^2H$ .

Obtenu par Dralle et Schall en oxydant par l'acide chromique une solution acétique d'éther méthylique de m-chloro-crésol.

Il cristallise dans l'acide acétique étendu, en écailles satinées, fusibles à 214-215 degrés.

Le sel de baryum,  $2 \text{C}^{16}\text{H}^6\text{ClBaO}^6 + 7 \text{Aq}$ , est sous forme d'un précipité cristallin, assez soluble dans l'eau chaude.

Le sel d'argent,  $\text{C}^{16}\text{H}^6\text{ClAgO}^6$ , se dépose dans l'eau chaude en minces tablettes, rectangulaires, peu solubles, même à chaud.

Un acide identique ou isomérique avec le précédent a été préparé par Cahours et par Laurent en faisant passer un courant de chlore gazeux dans de l'acide anisique fondu. Il cristallise en prismes ou en aiguilles, fusibles à 176 degrés (C.), à 180 degrés (L.), distillables sans décomposition; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'histoire des dérivés monochlorés de l'acide p-oxybenzoïque réclame de nouvelles recherches.

### 3° Acides dichloro-p-oxybenzoïques.

Équiv...  $\text{C}^{14}\text{H}^4\text{Cl}^2\text{O}^6 = \text{C}^{14}\text{H}^3\text{Cl}^2(\text{H}^2\text{O}^2)\text{O}^4$ .

Atom...  $\text{C}^7\text{H}^2\text{Cl}^2\text{O}^3 = \text{OH}.\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^2.\text{CO}^2\text{H}$ .

1° Acide- $\alpha$ . — Obtenu par W. Lössner en chauffant vers 75 degrés une molécule d'acide p-oxybenzoïque avec deux molécules de perchlorure d'antimoine.

Il cristallise en petites aiguilles, fines, sublimables sans décomposition, fusibles à 255-256 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, davantage à chaud, dans l'alcool et dans l'éther. En solution concentrée, il donne avec le perchlorure de fer un précipité brun.

2° Acide- $\beta$ . — L'acide azotique, même étendu, attaque facilement le dichloro-p-crésol, avec formation d'acide oxalique. Au moyen de l'acide chromique, en solution acétique, il se fait un acide dichloro-p-oxybenzoïque, fusible à 156 degrés, isomère par conséquent avec le précédent.

Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, à peine soluble dans l'eau froide; il cristallise dans l'eau chaude en longues aiguilles, qui ne peuvent être sublimées sans décomposition partielle. Traité en solution alcoolique par l'amalgame de sodium, il fournit un acide non chloré, fusible à 204-205 degrés.

Le sel sodique,  $\text{C}^{14}\text{H}^3\text{NaCl}^2\text{O}^6$ , cristallise en fines aiguilles, brillantes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool (Claus et Riemann).

### 4° Acide dichloroanisique.

Équiv...  $\text{C}^{16}\text{H}^6\text{Cl}^2\text{O}^6 = \text{C}^{14}\text{H}^2\text{Cl}^2(\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2)\text{O}^4$ .

Atom...  $\text{C}^8\text{H}^6\text{Cl}^2\text{O}^3 = \text{CH}^3\text{O}.\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^2.\text{CO}^2\text{H}$ .

Lorsqu'on traite l'acide anisique par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium, en présence de beaucoup d'eau, il y a formation de chloranile et d'acide anisique dichloré. Ce dernier cristallise dans l'alcool en grandes aiguilles brillantes, insolubles dans l'eau, fusibles à 196 degrés.

## DÉRIVÉS BROMÉS.

1° *Acide bromo-p-oxybenzoïque.*Équiv...  $C^{14}H^7BrO^6$ .Atom...  $C^7H^5BrO^3$ .

Ce dérivé normal ne peut être préparé en bromant l'acide p-oxybenzoïque : il forme dans ce cas, même avec des dissolutions étendues et à froid, que du phénol tribromé, qui se précipite (Barth et Hlasiwetz).

2° *Acide m-bromanisique.*Équiv...  $C^{16}H^7BrO^6 = C^{14}H^3Br(C^2H^4O^2)O^4$ .Atom...  $C^8H^7BrO^3 = CH^3O.C^6H^5Br.CO^2H$ .

FIG. 123.

Il a été obtenu :

1° Par Laurent et par Cahours, au moyen du brome et de l'acide anisique.  
H. Salkowski recommande d'opérer sous l'eau chaude ;

2° Par Schall et Dralle en oxydant l'éther méthyl-m-chloro-p-crésol par l'acide chromique, en solution acétique.

Il cristallise en aiguilles fusibles à 213-214 degrés (S.), à 218 degrés (corr. Balbiano). Il se sublime en aiguilles et peut être distillé sans décomposition. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se dissout dans l'acide nitrique fumant, avec dégagement de gaz carbonique. En versant le produit de la réaction dans l'eau froide, filtrant et dissolvant le précipité dans le carbonate d'ammonium, il reste un résidu insoluble, le bromanisol dinitré, qui cristallise dans un mélange d'alcool et d'éther en prismes jaunes, fusibles à 47-48 degrés (B.).

Le *sel sodique*,  $C^{16}H^6BrNaO^6 + 2H^2O^2$ , cristallise en fines et longues aiguilles prismatiques, très solubles dans l'eau, fort peu dans l'alcool.

Le *sel de calcium*,  $C^{16}H^6BrCaO^6 + 3H^2O^2$ , est en fines aiguilles, peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel de baryum*,  $C^{16}H^6BrBaO^6 + 3H^2O^2$ , se dépose sous forme d'aiguilles soyeuses, à peine solubles dans l'eau froide.

Le sel de magnésium,  $C^{16}H^6BrMgO^6 + 5Aq$ , est en aiguilles groupées en mamelons perdant deux molécules d'eau dans le vide.

Le sel de zinc,  $C^{16}H^6BrZnO^6 + 3Aq$ , cristallise en fines aiguilles, fort peu solubles dans l'eau froide, n'éprouvant pas d'altération à 180-190 degrés (B.).

Le sel de plomb,  $C^{16}H^6BrPbO^6 + 3Aq$ , est en lamelles brillantes, peu solubles dans l'eau, même à chaud (B.).

Le sel de cuivre,  $2C^{16}H^6BrCuO^6 + 5Aq$ , cristallise en tablettes minces, à peine solubles dans l'eau chaude (S. et D.).

Le sel d'argent,  $C^{16}H^6BrAgO^6$ , est un précipité floconneux, à peine soluble dans l'eau froide, cristallisant dans l'eau bouillante en fines aiguilles.

### 3° Acide dibromoxybenzoïque.

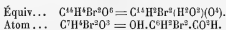


FIG. 124.

Lorsqu'on chauffe au bain de sable un mélange à parties égales de dibromanisate sodique et de chaux vive, il se produit une réaction violente, la masse se charbonne et il distille une matière butyreuse. En traitant par la soude le produit de la réaction, pour enlever les matières goudronneuses, l'éther s'empare d'un produit fusible à 91-92 degrés, insoluble dans l'eau et dans les alcalis, constitué par l'éther méthylique de l'acide dibromanisique. Le résidu carboné provenant de cette distillation est-il traité par l'eau bouillante et la dissolution concentrée par l'acide chlorhydrique, il se précipite des flocons blancs d'acide p-oxybenzoïque dibromé (Balbiano). Alessi a obtenu le même corps en attaquant l'acide dibromanisique par l'acide iodhydrique, mode de formation qui indique que les deux atomes de brome sont voisins de l'oxydryle phénolique.

Il cristallise dans l'alcool à 60 degrés en longues aiguilles, fondant avec décomposition à 266-268 degrés (B.). Il se dissout à peine dans l'eau bouillante, mais faiblement dans l'alcool et dans l'éther; sa solution alcoolique donne avec le chlorure ferrique un précipité rougeâtre. Traité par l'amalgame de sodium, il reproduit l'acide p-oxybenzoïque, fusible à 212 degrés (corr.). Les dernières eaux mères alcooliques de cet acide dibromé renferment une petite quantité d'un acide, fusible à 259 degrés en se décomposant, et dont la nature n'a pas été déterminée (B.).



Le *sel calcique*,  $C^{14}H^3Br^2Ca^2O^6 + 3H^2O^2$ , est sous forme de petites tablettes, à peine solubles dans l'alcool, très solubles dans l'eau.

En résumé, à la distillation sèche, le dibromanisate de sodium se décompose d'après l'équation suivante :



Dans ces circonstances, l'anisate de calcium fournit de l'acide salicylique.

#### 4° Acide dibromanisique.

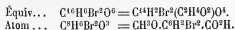


FIG. 125.

Obtenu par Reinecke en chauffant à 120 degrés l'acide anisique avec du brome et de l'eau.

Crespi verse peu à peu 86 grammes d'acide anisique dans 190 grammes de brome; après vingt-quatre heures, on chauffe, tant qu'il se dégage de l'acide bromhydrique; on lave à l'eau le produit brut de la réaction, on évapore jusqu'à cristallisation, ce qui fournit le sel sodique correspondant.

L'acide libre se dépose dans l'alcool en cristaux prismatiques, fusibles à 207 degrés (R.), à 213-214 degrés (Cr.), sublimables; bouilli avec du brome et de l'eau, il se convertit successivement en acide tribromé, puis en bromanile. Chauffé avec de la chaux, le sel sodique fournit de l'éther dibromanisique et de l'acide p-oxybenzoïque dibromé, comme il a été dit ci-dessus (B.). Avec l'acide nitrique concentré, il y a production d'oo-p-dibromo-nitranisol, fusible à 122 degrés.

Le *sel sodique*,  $C^{16}H^5NaBr^2O^6 + 3H^2O^2$ , cristallise en aiguilles.

Le *sel de calcium* a pour formule  $2C^{16}H^5CaBr^2O^6 + 5Aq$ .

Le *sel de baryum*,  $2C^{16}H^5BaBr^2O^6 + 9Aq$ , est en fines aiguilles, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel d'argent*,  $C^{16}H^5AgBr^2O^6$ , est sous formes de fines aiguilles, pulvérulentes, à peine solubles dans l'eau chaude.

## DÉRIVÉS IODÉS.

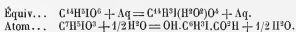
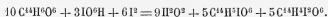
1° *Acide m-iodo-p-oxybenzoïque.*

FIG. 126.

Il se forme lorsqu'on fait réagir l'acide iodique et l'iode sur l'acide p-oxybenzoïque, en présence de l'eau, d'après l'équation suivante :



Le dérivé iodé insoluble se dépose complètement, on filtre à chaud et le dérivé iodé cristallise par le refroidissement. On le purifie en le faisant cristalliser plusieurs fois en présence du noir lavé.

Il est alors en petites aiguilles d'un éclat vitreux, retenant un équivalent d'eau de cristallisation. Il exige 576 parties d'eau pour se dissoudre à la température ordinaire; il est soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Chauffé avec précaution, il se sublime sous forme de longues aiguilles; mais chauffé brusquement, il se colore en brun, dégage des vapeurs d'iode, et laisse un résidu charbonneux, tandis que son isomère, l'acide iodosalicylique, fond à 166 degrés. Sa solution aqueuse donne avec le perchlorure de fer un précipité brun (Peltzer). L'hydrogène naissant le ramène à l'état d'acide p-oxybenzoïque.

Le *sel monosodique*,  $C^{14}H^4INaO^6 + 6 H^2O^2$ , se prépare en ajoutant à une dissolution chaude de carbonate sodique de l'acide iodé, jusqu'à réaction acide. En enlevant l'excès d'acide par l'éther, il se dépose à l'évaporation de longs cristaux clinorhombiques, efflorescents, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'eau, à réaction faiblement acide (P.).

Le *sel disodique*,  $C^{14}H^3INa^2O^6 + 5 H^2O^2$ , prend naissance lorsqu'on dissout à chaud l'acide libre dans un excès de carbonate de sodium. On ajoute beaucoup d'alcool pour séparer l'excès de sel alcalin, puis on évapore à siccité. L'alcool absolu extrait le dérivé disodé sous forme d'un sel neutre, cristallin, très hygroscopique, très soluble dans l'eau.

Le *sel de baryum*,  $2 C^{14}H^4BaIO^3 + 7 H^2O^2$ , préparé au moyen de l'acide libre et du carbonate de baryum, est en cristaux tabulaires, transparents, soyeux, devenant opaques à la dessiccation. Il est assez soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*,  $C^{14}H^4AgIO^6$ , est un corps pulvérulent, à peine soluble dans l'eau.

Le *sel de plomb* est peu stable; à l'ébullition, sa solution aqueuse abandonne de l'acide et laisse déposer des sels plombiques, insolubles dans l'eau (P.).

### 2° *Acide m-iodanisique.*

Équiv...  $C^{16}H^7IO^6 = C^{14}H^3I(C^2H^4O^2)O^4$ .

Atom...  $C^8H^7IO^3 = CH^3O.C^6H^3I.CO^2H$ .

Il se forme lorsqu'on chauffe à 145-150 degrés, l'acide anisique avec de l'iode et de l'acide iodique (Peltzer); Griess l'a obtenu en faisant réagir l'acide iodhydrique sur l'acide m-diazo-amidobenzoylique; Schall et Dralle oxydent par l'acide chromique, en solution acétique, le m-iodo-p-crésol. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 234°,5 (P.), se sublimant déjà au-dessous de cette température en petites feuilles nacrées. Il est peu soluble dans l'eau, même à chaud; il exige pour se dissoudre 165 parties d'éther à la température ordinaire; il est plus soluble dans l'éther et l'alcool bouillants; ces dissolutions l'abandonnent, à l'évaporation spontanée, en aiguilles pouvant atteindre jusqu'à trois lignes de longueur. L'hydrogène naissant le ramène à l'état d'acide anisique.

Le *sel d'ammonium* est en petites agglomérations cristallines, aiguillées, blanches, dures perdant déjà de l'ammoniaque à 100 degrés.

Le *sel de sodium*,  $C^{16}H^6INaO^6 + 2H^2O^2$ , cristallise en aiguilles.

Le *sel de calcium*,  $2C^{16}H^6ICaO^6 + 3H^2O^2$ , est assez soluble dans l'eau; il cristallise en petites feuilles nacrées.

Le *sel de baryum*,  $2C^{16}H^6IBaO^6 + 3H^2O^2$ , moins soluble que le précédent, cristallise en prismes.

Le *sel de plomb*,  $C^{16}H^6IPbO^6$ , est un précipité blanc, caséux, anhydre à 100 degrés.

Le *sel d'argent*,  $C^{16}H^6IAgO^6$ , est un précipité blanc, que l'eau bouillante abandonne en petites feuilles fusibles, anhydres, microscopiques.

Les *sels de cuivre et de fer* sont des précipités bruns, insolubles dans l'eau.

Prenant pour point de départ l'acide amido-anisique, Griess a préparé un acide iodé cristallisable en petites aiguilles solubles dans l'alcool et dans l'éther, sans doute identique avec le précédent.

### 3° *Acide diiodo-p-oxybenzoïque.*

Équiv...  $C^{14}H^4I^2O^6 = C^{14}H^2I^2(H^2O^2)O^4$ .

Atom...  $C^7H^4I^2O^3 = OH.C^6H^2I^2.CO^2H$ .

Il a été obtenu par Peltzer, comme on l'a vu plus haut, au moyen de l'acide libre, de l'iode et de l'acide iodique.

On le purifie en passant par le sel sodique, qu'on précipite par l'acide chlorhydrique, et en le faisant cristalliser dans l'alcool aqueux, en présence du noir animal lavé.

Il est alors sous forme de petites aiguilles incolores, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé, même graduellement, il se décompose avec dégagement de vapeurs violettes.

Le *sel monosodique*,  $C^{14}H^3Na^3O^6 + 7H^3O^3$ , est en aiguilles cristallines, longues d'un demi-pouce, légèrement irisées, efflorescentes, solubles dans l'eau.

Le *sel disodique*,  $C^{14}H^3Na^2I^3O^6 + 6H^3O^3$ , cristallise en tables rhombiques, transparentes, inaltérables à l'air, très solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*,  $C^{14}H^3Ca^2I^3O^6 + 2H^3O^3$ , se prépare en faisant bouillir l'acide libre avec du carbonate de calcium en suspension dans l'eau. Il est en petites feuilles nacrées, cristallines, très solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*,  $C^{14}H^3Ba^2I^3O^6$ , constitue une poudre blanche, très soluble dans l'eau.

Le *sel plombique*,  $C^{14}H^3Pb^2I^3O^6$ , est un précipité blanc volumineux; à chaud, il se boursoufle, se développe en spirales, à la manière du sulfocyanate de mercure, avant de brûler et de se détruire complètement.

Les *sels d'argent*,  $C^{14}H^3I^3AgO^6$  et  $C^{14}H^3I^3Ag^2O^6$ , obtenus par double décomposition avec l'azotate d'argent et les sels sodiques correspondants, sont à peine solubles dans l'eau, solubles dans l'ammoniaque.

#### DÉRIVÉS NITRÉS.

##### 1<sup>o</sup> Acide m-nitro-p-oxybenzoïque.

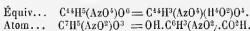


FIG. 127.

Il prend naissance :

1<sup>o</sup> Lorsqu'on attaque l'acide p-oxybenzoïque par un mélange formé de 1 partie d'acide nitrique d'une densité de 1,46, étendu de six fois son volume (Barth, Griess),

2<sup>o</sup> Lorsqu'on fait bouillir l'acide m-nitro-p-amidobenzoïque avec une lessive d'eau de potasse (Griess);

3<sup>o</sup> En petite quantité, en même temps que l'acide (v-)m-nitrosalicylique,

lorsqu'on chauffe l'o-nitrophénol avec le perchlorure de carbone, en présence de la potasse alcoolique (Hasse);

4° En faisant passer un courant de vapeurs nitreuses, préparées par l'action de l'acide azotique sur l'acide arsénieux, dans une solution étherée de p-oxybenzoate d'éthyle, ce qui fournit un nitro-p-oxybenzoate d'éthyle qui cristallise en aiguilles rouges, fusibles à 69-70 degrés, et dont l'acide nitré est en aiguilles fusibles à 184-185 degrés (Smith). En remplaçant le dérivé *para* par le dérivé *méta*, on obtient le  $\beta$ -nitro-m-oxybenzoate d'éthyle, fusible à 230 degrés, et le trinitro-m-oxybenzoate, fusible à 111 degrés. Dans les mêmes conditions, l'acide salicylique fournit les acides  $\alpha$  et  $\beta$ -méthanitrosalicyliques (S.).

Pour le préparer, on mélange 100 grammes d'acide p-oxybenzoïque avec 200 grammes de nitrite de sodium et 200 grammes d'eau, puis on ajoute un litre d'acide sulfurique, d'une densité de 1,52, chauffé à 40 degrés, et on maintient pendant longtemps le tout au bain-marie. Après refroidissement, on filtre et on fait cristalliser le produit de la réaction dans l'eau bouillante. Le rendement est de 120 grammes environ (Deminger).

On peut aussi le préparer en faisant réagir au bain-marie l'acide nitrosylsulfurique (6 parties) sur l'acide p-oxybenzoïque (4 parties) (D.).

Il cristallise en aiguilles d'un jaune pâle, fusibles à 185 degrés, peu solubles dans l'eau, même à chaud. Il ne donne avec le perchlorure de fer aucune coloration.

Le *sel de baryum*,  $C^{14}H^3(AzO^4)Ba^2O^6 + H^2O^2$ , cristallise en petits mamelons ou en aiguilles d'un rouge foncé, peu solubles dans l'eau chaude. Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il fournit l'acide amidé correspondant, corps qui brunit à l'air et dont la solution aqueuse se colore en bleu par le chlorure ferrique (D.).

En faisant réagir l'anhydride azoteux sur une dissolution étherée, et refroidie à la glace, d'acide protocatéchique, Gruber a obtenu, à côté des acides oxalique, carboxytartrique et picrique, une petite quantité d'un acide nitré qui paraît identique avec celui de Barth, à moins qu'il ne représente l'acide o-nitrop-oxybenzoïque. Cet acide cristallise en aiguilles lanugineuses, blanches, fusibles à 178 degrés. L'acide amidé, qui en dérive, est en fines aiguilles, groupées en étoiles, donnant un sulfate qui cristallise en aiguilles microscopiques, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de baryum*,  $C^{14}H^3(AzO^4)Ba^2O^6 + H^2O^2$ , qui est rouge foncé et peu soluble, ne perd son eau de cristallisation qu'à 280 degrés (Gruber).

## 2° Acide m-nitranisique.

Équiv...  $C^{16}H^7(AzO^4)O^6$ .

Atom...  $C^8H^7(AzO^2)O^3 = CH^3O.C^6H^3(AzO^2).CO^4.H$ .

Il a été obtenu, dès l'année 1841, par Cahours et Laurent en attaquant à chaud l'acide anisique par l'acide nitrique. Salkowski verse goutte à goutte une partie d'essence d'anis dans 10 parties d'acide nitrique chaud, d'une densité de 1,4;

le mélange est ensuite porté à l'ébullition et précipité par l'eau. On passe par le sel ammoniacal, qu'on purifie par cristallisation et qu'on décompose finalement par l'acide chlorhydrique.

Il cristallise dans l'eau en petites aiguilles brillantes, en gros cristaux dans l'alcool; il est sans odeur ni saveur. Il fond vers 180 degrés (Gerhardt), à 186-187 degrés (S.). Il reste fort peu soluble dans l'eau, même à chaud, facilement dans l'alcool et dans l'éther.

Soumis à une distillation ménagée, il se sublime en partie, tandis qu'une autre portion se décompose; chauffé brusquement, il se détruit subitement avec dégagement de lumière (L.). Chauffé à 220 degrés avec de l'eau, il se dédouble en gaz carbonique, esprit de bois et o-nitrophénol (Rudolph). Au contact de l'ammoniaque aqueuse, vers 150 degrés, il se transforme en acide m-nitro-p-amidobenzoïque (S.).

Le chlore, le brome, l'acide nitrique concentré ne l'attaquent pas. L'acide nitrique fumant donne du phénate de méthyle bi- et trinitré, ainsi que de l'acide chrysanisique, tandis que le mélange nitro-sulfurique le convertit seulement en phénate de méthyle trinitré. Avec le perchlorure de phosphore, il se produit à chaud du chlorure de nitransisyle.

Les nitransisates sont pour la plupart cristallisables.

Le *nitransisate d'ammonium*,  $C^{16}H^6(AzO^4)(AzH^4)O^6 + H^2O^2$ , cristallise en fines aiguilles jaunes, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de potassium*,  $C^{16}H^6K(AzO^4)O^6 + H^2O^2$ , se dépose dans l'alcool sous forme de tablettes; comme le *sel de soude*, il est très soluble dans l'eau.

Le *sel de baryum*,  $C^{16}H^6Ba(AzO^4)O^6$ , se prépare par double décomposition au moyen du sel d'ammonium et du chlorure de baryum. Il est alors sous forme d'un précipité qui se transforme lentement en aiguilles ramifiées, à peine solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*,  $C^{16}H^6Ca(AzO^4)O^6 + 2H^2O^2$ , est sous forme d'une masse grenue, cristalline.

Le *sel de strontium* ressemble au précédent.

Le *sel de magnésium* se dépose lentement, sous forme d'aiguilles radiées, lorsqu'on traite un soluté du sel d'ammonium par le sulfate de magnésie.

Le *sel de manganèse* est en faisceaux aiguillés, microscopiques.

Le *sel de zinc* présente le même aspect.

Les *sels de cobalt* et de *nickel* se forment difficilement par le mélange des chlorures correspondants avec le sel d'ammonium.

Le *sel de cuivre* est un précipité blanc bleuâtre, à peine soluble.

Le *sel de plomb*,  $C^{16}H^6Pb(AzO^4)O^6$ , est un précipité blanc, susceptible de cristalliser en aiguilles; il fait explosion par la chaleur (Engelhardt).

Le *sel ferrique* s'obtient à l'état de précipité jaune, volumineux, en mélangeant du chlorure ferrique avec du nitransisate d'ammonium.

Le *sel de mercure* est sous forme d'un précipité blanc qui ne se produit qu'en petite quantité par le mélange du sel d'ammonium avec un sel mercurique.

Le *sel d'argent*,  $C^{16}H^6Ag(AzO^4)O^6$ , est un précipité blanc, insoluble dans l'eau (Cahours).

## 3° Acide (v-)-m-dinitro-p-oxybenzoïque.

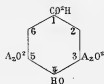
Équiv...  $C^{14}H^3(AzO^4)^2O^6$ .Atom...  $C^7H^4(AzO^2)O^3 = OH.C^6H^2(AzO^2).CO^2H$ .

Fig. 128.

Il a été préparé par Salkowski en faisant passer un courant de gaz nitreux dans une solution aqueuse et bouillante d'acide dinitro-p-amidobenzoïque (acide chrysanisique); on peut aussi faire bouillir ce dérivé dinitré avec une lessive de potasse.

Il cristallise en minces tablettes rhombiques, assez grandes, d'un jaune clair bronzé, fusibles à 235-237 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther; la présence des acides favorise sa solubilité.

Le sel de potassium,  $C^{14}H^3K(AzO^4)^2O^6$ , cristallise en lames jaunes, minces, solubles dans 125 parties d'eau à 16°,5 (S.).

Le sel neutre,  $C^{14}H^3K^2(AzO^4)^2O^6 + 2H^2O^2$ , est en cristaux rouge-orange, appartenant au système triclinique, solubles dans 3,1 parties d'eau à 16°,5.

Le sel de baryum,  $C^{14}H^3Ba(AzO^4)^2O^6 + 5Aq$ , est en fines et longues aiguilles jaunâtres.

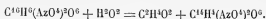
Le sel d'argent,  $C^{14}H^3Ag(AzO^4)^2O^6$ , cristallise en aiguilles orangées, tandis que le sel  $C^{14}H^2Ag^2(AzO^4)O^6$  est en aiguilles brunes.

## 4° Acide dinitranisique.

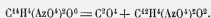
Équiv...  $C^{16}H^6Az^2O^{14} = C^{16}H^6(AzO^4)^2O^6$ .Atom...  $C^8H^6Az^2O^{14} = CH^3O.C^6H^2(AzO^2)^2.CO^2H$ .

Il a été préparé par Rudolph et Salkowski en ajoutant 40 parties d'acide anisique mononitré dans un mélange froid formé de 140 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,5 et 160 parties d'acide sulfurique. Après quarante-huit heures d'action, on précipite par l'eau et on purifie l'acide en passant par le sel de soude.

Il cristallise en aiguilles jaunâtres, fusibles à 181-182 degrés, à peine solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool. Chauffé à 150 degrés avec de l'eau, ou bouilli avec une lessive de soude, il se scinde en alcool méthylique et acide p-oxybenzoïque dinitré :



Mais, à une température plus élevée, vers 170 degrés, par exemple, l'eau agit plus énergiquement et on observe la formation de (v-)m-dinitrophénol :



Bouilli avec une dissolution concentrée d'ammoniaque, il se transforme en acide dinitro-p-amidobenzoïque (Salkowski).

Le sel de potassium,  $C^{16}H^5K(AzO^4)^2O^6 + H^2O^2$ , cristallise en aiguilles jaunes, très solubles dans l'eau.

Le sel d'argent,  $C^{16}H^5Ag(AzO^4)^2O^6$ , est en fines aiguilles.

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{16}H^6Az^2O^{14})$ , en atomes :



résultant de l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent, cristallise dans l'éther en cristaux aiguillés, fusibles à 79 degrés, qui appartiennent au système du prisme monoclinique.

*Acide dinitro-éthoxybenzoïque.*

Équiv...  $C^{14}H^2(AzO^4)^2(C^4H^6O^2)O^4.$

Atom...  $C^2H^5O.C^6H^2(AzO^2)^2.CO^2H.$

L'éther éthylique,  $C^4H^4[C^{14}H^3(AzO^4)^2(C^4H^6O^2)O^3]$ , a été préparé par Salkowski en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent de l'acide éthylique correspondant,  $C^{18}H^7AgAz^2O^{14}$ .

Il cristallise dans l'alcool en petites aiguilles, fusibles à 59 degrés. Chauffé à 100 degrés avec de l'ammoniaque, il se dédouble en alcool et en acide dinitro-p-amidobenzoïque (S.).

*Acide bromonitro-anisique.*

Équiv...  $C^{16}H^6BrAzO^{10} = C^{16}H^6Br(AzO^4)O^6.$

Atom...  $C^8H^6BrAzO^5 = CH^3O.C^6H^2Br(AzO^2).CO^2H.$



FIG. 129.

Lorsqu'on ajoute 1 partie d'acide bromanisique dans 4 parties d'acide nitrique fumant, il se dégage de l'acide carbonique, et le tout entre en dissolution. En versant le produit de la réaction dans l'eau froide, il se fait un pré-



cipité qu'on traite à froid par le carbonate d'ammonium : la partie insoluble est du bromanisole dinitré, tandis que la partie dissoute, additionnée d'acide sulfurique étendu, fournit un acide blanc jaunâtre, qu'on purifie en passant par le sel de baryum (Balbiano).

L'acide bromonitro-anisique cristallise dans l'alcool étendu en fines aiguilles incolores, insolubles dans l'eau froide, fusibles à 182-183 degrés.

Ses sels sont pour la plupart solubles dans l'eau et cristallisables.

Le *sel de potassium*,  $C^{16}H^5KBr(AzO^4)O^6 + 2H^2O^2$ , cristallise en fines aiguilles enchevêtrées.

Le *sel sodique*,  $C^{16}H^5NaBr(AzO^4)O^6 + 3H^2O^2$ , est en aiguilles jaune clair, très solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*,  $2C^{16}H^5CaBr(AzO^4)O^6 + 15Aq$ , est en petites aiguilles jaune clair, peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel de baryum*,  $2C^{16}H^5BaBr(AzO^4)O^6 + 9Aq$ , se dépose en fines aiguilles, fort peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude.

Le *sel d'argent*,  $C^{16}H^5AgBr(AzO^4)O^6$ , est un précipité blanc, susceptible de cristalliser dans l'eau bouillante (B.).

L'*ether éthylique*,  $C^4H^4(C^{16}H^5BrAzO^{10})$ , cristallise dans l'alcool en petites aiguilles vitreuses, fusibles à 85-86 degrés (B.).

#### Acide iodonitro-p-oxybenzoïque.

Équiv...  $C^{14}H^4IAzO^{10} = C^{14}H^4I(AzO^4)O^6$ .

Atom...  $C^7H^4IAzO^5 = OH.C^7H^4I(AzO^2).CO^2H$ .

Préparé par Weselsky au moyen de l'iode, de l'oxyde mercurique et de l'acide nitro-p-oxybenzoïque. Il se forme en même temps du p-diiodonitrophénol, moins soluble, qu'on sépare par cristallisations fractionnées. Il cristallise en aiguilles lanugineuses d'un jaune-citron.

Le *sel de baryum*,  $C^{14}H^3IBa(AzO^4)O^6 + 2H^2O^2$ , est formé de courtes aiguilles, plates, rosées ou de tablettes de même couleur.

Le *sel neutre*,  $C^{14}H^3IBa^2(AzO^4)O^6 + 2H^2O^2$ , est en aiguilles d'un rouge-cinabre, à reflets métalliques (W.).

#### BIBLIOGRAPHIE

##### DE L'ACIDE SALICYLIQUE ET DE SES ISONÈRES.

ALESSI. — Sur l'acide p-oxybenzoïque dibromé. *Soc. chim.*, XLVII, 62.

ANSCHÜTZ et EMERY. — Action du protochlorure de phosphore sur l'acide salicylique et sur le phénol. *Soc. chim.*, XLIX, 789.

ANSCHÜTZ et MOORE. — Action du perchlorure de phosphore sur les acides oxybenzoïques. *Soc. chim.*, XLIX, 790 et 791.

BAEYER. — Recherches sur le furfurel : acide furfuracrylique. *Soc. chim.*, XXVIII, 382.

BALBIANO. — Distillation sèche du bibromanisé de sodium. *Soc. chim.*, XLI, 85.

— Constitution de l'acide bibromanisique. *Soc. chim.*, XLIV, 304.

- BALBIANO. — Acides anisiques monobromé, nitrobromé et amidé. *Soc. chim.*, XLIV, 498.
- BARTH. — Action de la potasse sur la tyrosine. *Soc. chim.*, XV, 307.
- Sur l'acide p-oxybenzoïque. *Soc. chim.*, VIII, 109.
- Recherches sur l'acide oxybenzoïque. *Soc. chim.*, XI, 416.
- Sur les crésylois isomériques. *Soc. chim.*, XIV, 285.
- BARTH et HLASINWETZ. — Produits de décomposition des résines. *Soc. chim.*, V, 62; VI, 336; VII, 431.
- BAUMANN et HERTER. — Présence du phénol dans l'urine. *Soc. chim.*, XXVII, 323.
- BEILSTEIN. — Sur l'acide chlorosalicylique. *Soc. chim.*, XXV, 130.
- BEILSTEIN et GEITNER. — Recherches sur l'isomérisie dans la série benzoïque. *Soc. chim.*, VII, 180.
- BERTHELOT et WERNER. — Neutralisation des acides oxybenzoïques. *Ann. chim. et phys.* [6], VII, 145.
- BIRBAUM et REINHERTZ. — Action de l'iode sur les sels d'argent de quelques acides de la série aromatique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 312.
- BORRELLA. — Sur quelques anisates. *Soc. chim.*, XLVII, 62.
- BOURGOIN. — Courbes de solubilité des acides benzoïque et salicylique. *Ann. chim. et phys.* [5], XV, 161.
- BUFF. — Action de l'acide nitrique sur l'indigo. *Ann. chim. et phys.*, XXXVII, 160 (1820).
- GAHOURS. — Action du brome sur l'acide salicylique. *Ann. chim. et phys.* [3], XIII, 99.
- Recherches sur le salicylate de méthylène. *Ann. chim. et phys.* [3], X, 327.
- GRANSANOWITSCH. — Dérivés phosphorés de l'acide salicylique. *Deuts. chem. Gesells.*, XX, 1165.
- CHEVREUL. — Action de l'acide nitrique sur l'indigo. *Soc. chim.*, LXXII, 119.
- CLAUS et RIEMANN. — Sur le dichloro-p-crésol et le dichloro-o-crésol. *Soc. chim.*, XLII, 275.
- Acide dichloro-p-oxybenzoïque. *Soc. chim.*, XLVII, 276.
- COLSON. — Sur quelques rapprochements entre la chimie et la physique. *Soc. chim.*, XLVI, 2.
- DELAUNDE. — Recherches sur la coumarine ou stéaroptène de la fève Tonka. *Ann. chim. et phys.* [5], XV, 161.
- DEMEY. — Transformation de l'acide chlorobenzoïque en acide oxybenzoïque. *Soc. chim.*, XII, 57.
- DEMOLE. — Faits pour servir à la question des transpositions moléculaires dans la série aromatique. *Soc. chim.*, XXIV, 87.
- DENINGER. — Nitration des acides oxybenzoïques au moyen de l'acide nitreux. *Soc. chim.* [3], V, 806.
- DUMAS. — Acide nitrosalicylique. *Ann. chim. et phys.*, LXIII, 265.
- ELKAN. — Sur les acides aldéhydo-phénoxyacétiques isomériques. *Soc. chim.*, XLVII, 968.
- ENGELHARDT. — Acide anisique et dérivés. *Bull. Soc. chim.*, 1, 138 (1858-1859).
- ETTLING. — Distillation du benzoate de cuivre. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LIII, 83.
- FISCHER. — Action de l'acide nitreux sur l'acide paramidobenzoïque. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXVII, 142.
- FITTEG. — Sur un acide dérivé du toluène. *Répert. de chim. pure*, III, 395 (1861).
- FITZ et LADENBURG. — Sur quelques dérivés de l'acide p-oxybenzoïque. *Soc. chim.*, V, 414.
- GATTERMANN et SCHMIDT. — Synthèses d'acides aromatiques au moyen du chlorure d'urée: acide anisique. *Soc. chim.*, XLVIII, 176.
- GERHARDT. — Acide salicylique anhydre. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXVII, 322; *Revue scientif.*, X, 207; *Chimie organique*, III, 335.
- GERLAND. — Sur l'acide anthranilique. *Journ. of the chem. Soc.*, V, 133.
- GIBSON et KAHNWEILER. — Dérivés de l'acide furfuracrylique. *Soc. chim.* [3], IV, 736.
- GILM. — Acide acétosalicylique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXII, 181.
- GOLDBERG. — Sur l'acide p-iodosalicylique. *Soc. chim.*, XXXIV, 173.
- GOLDSCHMIDT. — Sur les produits de décomposition des anhydrides salicyliques par la distillation. *Soc. chim.*, XL, 91.
- GRAEBE. — Recherches sur les oxyacides de la série aromatique: réduction des acides oxybenzoïques. *Soc. chim.*, VII, 182.
- GRAEBE et SCHULTZEN. — Sur l'acide méthoxybenzoïque. *Soc. chim.*, IX, 373.
- GRANVAL et LA JOUX. — Salicylates de mercure. *Journ. de Pharm. et Chim.* [5], VI, 39.
- GRIESS. — Sur l'alcool cyanophénylique et sa transformation en acide m-oxybenzoïque. *Soc. chim.*, XXV, 303.
- Contribution à l'étude des acides m- et p-oxybenzoïques. *Soc. chim.*, XLVIII, 300.
- GRUBER. — Action de l'anhydride azoteux sur l'acide protocatéchique. *Soc. chim.*, XXXII, 537.
- HALL. — Sur les acides nitrosalicyliques. *Soc. chim.*, XXIII, 651.
- HARTMANN. — Dérivés de l'acide p-oxybenzoïque. *Soc. chim.*, XXXI, 323.

- HASSE. — Action du perchlorure de carbone sur les phénols. *Soc. chim.*, XXX, 294.
- HECH. — Recherches sur l'acide dichlorosalicylique. *Soc. chim.* [3], VI, 61.
- HENNINGER et VOGT. — Sur la synthèse de l'orcine et sur quelques dérivés sulfureux du toluène. *Soc. chim.*, XVII, 541.
- HENRY. — Sur quelques combinaisons salicyliques : action du pentabromure de phosphore. *Soc. chim.*, t. XIII, 174.
- HENTSCHEL. — Sur les carbonates de phényle et leur transformation en acide salicylique. *Soc. chim.*, XLII, 475.
- HERZFELD. — Dérivés de l'aldéhyde p-oxybenzoïque. *Soc. chim.*, XXX, 296.
- HEYMANN et KÖNIGS. — Oxydation des homologues du phénol. *Soc. chim.*, XLVI, 379; XLVIII, 536; XLIX, 269.
- HÜBNER. — Action de la potasse sur l'acide orthobenzoïque. *Soc. chim.*, XVII, 368.
- HÜBNER, BABCOCK et SCHAUMANN. — Acides nitrosalicyliques et dinitrophénols. *Soc. chim.*, XXIV, 284.
- HÜBNER et HEINZERLING. — Sur quelques acides salicyliques bromés. *Soc. chim.*, XVIII, 335.
- HÜBNER et WEISS. — Transformation de l'acide benzoïque en acide métachloro-orthoxybenzoïque. *Soc. chim.*, XX, 32.
- JAHNS. — Sur les combinaisons de l'acide salicylique avec les acides. *Jahresb. der Chem.*, 760 (1878).
- KÉLULÉ. — Action de l'acide iodhydrique sur les composés iodosubstitués. *Soc. chim.*, II, 363.
- KLEPL. — Action de la chaleur sur les acides salicylique et p-oxybenzoïque. *Soc. chim.*, XXXVIII, 422.
- Sur deux anhydrides de l'acide p-oxybenzoïque. *Soc. chim.*, 427; XLII, 263.
- KNERR et SCHMITH. — Dérivés salicyliques. *Amer. Journ. Chem.*, VIII, 95.
- KÖHLER. — Recherches sur les huiles de *Gaultheria*. *Soc. chim.*, XXXIII, 82.
- KOLBE (H.). — Synthèse de l'acide salicylique. *Bull. Soc. chim.*, II, 224 (1860).
- KOLBE et LAUTMANN. — Acides de la résine de benjoin. *Bull. Soc. chim.*, 468. — Constitution et basicité de l'acide salicylique. *Bull. Soc. chim.*, 469 (1860), et *Ann. chim. et phys.* [3], XL, 365.
- KÖRNER. — Synthèse de l'acide anisique. *Soc. chim.*, X, 468.
- KRAUT. — Combinaisons salicyliques. *Soc. chim.*, XII, 400; XIII, 33.
- KUPFERBERG. — Sur la transformation de l'acide p-oxybenzoïque en acide salicylique. *Soc. chim.*, XXVII, 65.
- LADENBURG. — Synthèse de l'acide anisique et d'un isomère. *Soc. chim.*, V, 257.
- LAURENT. — Sur l'acide anisique. *Revue scient.*, X, 6, 362.
- LAUTMANN. — Faits pour servir à l'histoire de l'acide salicylique. *Rép. de chim. pure*, IV, 190.
- LELLMANN et GROTHMANN. — Sur quelques dérivés de l'acide salicylique : acides bromés, bromitrés. *Soc. chim.*, XLV, 476.
- LIECHTI. — Acides iodosalicyliques. *Ann. der Chem. und Pharm.*, Suppl., VII, 141.
- LOBBY de BRUYN. — Action du cyanure de potassium sur la m-dinitrobenzine. *Soc. chim.*, XLIII, 83, 84.
- LOSNER. — Action du pentachlorure d'antimoine sur quelques composés organiques. *Soc. chim.*, XXXVII, 115.
- MARCHAND. — Sur l'acide salicylique. *Journ. für prakt. Chem.*, XXVI, 385.
- MALIN. — Action de la potasse sur la carthamine. *Soc. chim.*, V, 303.
- MÄRKER. — Distillation sèche de l'acide salicylique. *Bull. Soc. chim.*, V, 270 (1863).
- MAYOR. — Recherches sur l'acide salicylique. *Jahresb. Berzel.*, 618 (1854).
- MILLER (A.). — Sur les acides pyrocatechine-carbonique, iodosalicylique et oxysalicylique. *Soc. chim.*, XLII, 52.
- MILLER (W.). — Aldéhydes et acides nitrosalicyliques. *Soc. chim.*, XLIX, 162.
- MILONE. — Salicylates monobasiques. *Soc. chim.*, XLVII, 62.
- OLIVERI et PATERNO. — Acides fluobenzoïque et fluo-anisique. *Soc. chim.* XXXIX, 83.
- OPPENHEIM et PFAFF. — Oxydation du crésylol. *Soc. chim.*, XXV, 130.
- OST. — Transformation de l'acide salicylique en acide p-oxybenzoïque. *Soc. chim.*, XXIV, 307.
- Action des alcalis en fusion sur les acides salicylique et p-oxybenzoïque. *Soc. chim.*, XXV, 84.
- Solubilité des acides oxybenzoïques dans l'eau. *Soc. chim.*, XXXII, 247.
- Formation d'acide p-oxybenzoïque avec le phénate de sodium. *Soc. chim.*, XXXV, 137.
- PAGENSTECHER. — Sur l'eau distillée des fleurs du *Spirea ulmaria*. *Ann. chim. et phys.*, XLIX, 331.
- PELLIZZARI. — Sur les combinaisons de l'ammoniaque avec les sels ammoniacaux. *Soc. chim.*, XLIV, 259.

- PELTZER. — Sur quelques dérivés des acides p-oxybenzoïque et anisique. *Soc. chim.*, IX, 145.
- PERATONER. — Dérivés bromés de l'acide salicylique. *Gazetta Ch. ital.*, XVI, 416.
- PILUTI. — Anhydrides d'alcools-acides. *Soc. chim.*, XXXIX, 472.
- PIRIA. — Recherches sur l'acide salicylique. *Ann. chim. et phys.*, XLIV, 51; XLVII, 114.
- RAUTERT. — Sur la préparation de l'acide salicylique. *Soc. chim.*, XXV, 281.
- REIMER et TIEMANN. — Action du chlorure de carbone sur le phénol, en solution alcaline. *Soc. chim.*, XXVII, 422. — Formation d'acides salicylique et p-oxybenzoïque. *Ibid.*, 423.
- REINECKE. — Action du chlore et du brome sur l'acide anisique. *Soc. chim.*, VII, 177.
- REMONTE. — Dosage de l'acide salicylique dans le lait et dans le beurre. *Soc. chim.*, XXXVIII, 547.
- RENSSEN. — Sur un nouveau mode de formation de l'acide p-oxybenzoïque. *Soc. chim.*, XV, 256.
- Sur l'acide p-sulfobenzoïque. *Soc. chim.*, XVI, 137.
- RICHTER. — Action de l'oxychlorure de phosphore sur les salicylates de potassium et de sodium. *Soc. chim.*, XXXVI, 495.
- RÖSSING. — Remarques sur les condensations internes dans les dérivés salicyliques. *Soc. chim.*, XLIV, 489.
- RÜDOFF. — Détermination des densités des substances pulvérulentes. *Soc. chim.*, XXXIII, 356.
- SALKOWSKI. — Sur le nitrophénol fusible à 114 degrés et sur la dioxybenzine correspondante. *Soc. chim.*, XXIII, 119.
- SATZKEFF. — Action de l'acide iodhydrique sur l'acide anisique. *Soc. chim.*, I, 143.
- SCHARDINGER. — Dérivés nitrés de l'antraflavone : acide m-oxybenzoïque trinitré. *Soc. chim.*, XXII, 313.
- SCHIFF (H.). — Sur les anhydrides de l'acide salicylique. *Soc. chim.*, XVIII, 344.
- SCHMITT (G.). — Action de l'aldéhyde sur le furfural. *Soc. chim.*, XXXVI, 373.
- SMITH (E.). — Acide dichlorosalicylique et dérivés d'un acide monochloré fusible à 172 degrés. *Soc. chim.*, XXXII, 653. — Dérivés nitrés des acides oxybenzoïques. *Soc. chim.* [3], VI, 60.
- SMITH et PIERRE. — Nitration de l'acide m-chlorosalicylique. *Soc. chim.*, XXXIV, 659.
- SMITH (H.). — Sur les trois acides chloroxybenzoïques isomériques. *Soc. chim.*, XXXI, 457.
- TASSINARI. — Nitrosalicylates. *Jahresb.*, 487 (1855).
- VARNOUDY. — Synthèse des acides monochlorosalicyliques isomériques. *Soc. chim.*, XLIV, 164.
- VELDEN. — Action de la chaleur sur les salicylates. *Soc. chim.*, XXX, 134.
- Salicylates de thallium et de lithium. *Soc. chim.*, XXX, 135.
- Action de l'amalgame de sodium. *Soc. chim.*, XXX, 136.
- VIGIER. — Sur le salicylate de zinc et son emploi. *Journ. Pharm. et Chim.* [4], XXVII, 41.
- WEITH. — Combinaisons aromatiques empêchant la précipitation de l'oxyde de cuivre par les alcalis. *Soc. chim.*, XXVI, 391.
- WERNER. — Substitutions bromées dans la série aromatique. *Soc. chim.*, XLVI, 276.
- WESELSKY. — Préparation des dérivés iodés au moyen de l'iode et de l'oxyde mercurique. *Soc. chim.*, XXIII, 318.
- WILM et WISCHIN. — Synthèse de l'acide salicylique. *Soc. chim.*, X, 34.
- WOLKOW (Anna). — Sur les acides crésylsulfureux isomériques. *Soc. chim.*, XIV, 287.

## II

ACIDES  $C^{16}H^8O^6$ .

Les acides qui appartiennent à cette formule sont tantôt des *acides-alcools*, comme les acides oxyméthylbenzoïques, tantôt des *acides-phénols*, comme les acides oxytoluïques; ces derniers sont les plus nombreux. Les acides méthylfurfuracrylique et furfurquarténylique appartiennent à la série grasse.

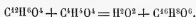
## I

## I. — ACIDE MÉTHYLFURFURACRYLIQUE.

Équiv...  $C^{16}H^8O^6 = C^{10}H^4O^2(C^6H^4O^4)$ .

Atom...  $C^8H^4O^3 = C^4H^2(CH^3)O.CH : CH.CO^2H$ .

On fait bouillir, pendant quelques heures, le méthylfurfurol avec de l'anhydride acétique, en présence d'acétate de sodium fondu :



On sature par le carbonate sodique et on précipite la solution filtrée par l'acide chlorhydrique; on purifie le précipité par cristallisation dans l'eau bouillante (Maquenne).

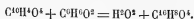
L'acide méthylfurfuracrylique cristallise en belles aiguilles incolores, fusibles à 157 degrés, volatiles dans la vapeur d'eau; il est fort peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, très soluble dans l'alcool et dans l'éther; ses solutions rougissent énergiquement la teinture de tournesol.

## II. — ACIDE FURFURQUARTÉNYLIQUE.

Équiv...  $C^{16}H^8O^6$ .

Atom...  $C^8H^4O^3 = C^4H^2O.CH : CH.CH^2.CO^2H$ .

Schmidt a préparé la furfuracroléine ou aldéhyde furfuracrylique en faisant réagir le furfurol sur l'aldéhyde ordinaire, en présence de la soude; en appliquant cette réaction à l'aldéhyde propylique, il a obtenu un homologue supérieur, l'aldéhyde furfurocrotonique :



Traité à chaud par l'oxyde d'argent, ce corps fixe de l'oxygène et se convertit en acide furfurquarténylique :

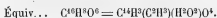


Il cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 107 degrés; il possède des propriétés analogues à celles de son homologue inférieur. L'acide sulfurique le dissout avec une coloration rouge (S.).

## II

## ACIDES-ALCOOLS.

## I. — ACIDE ORTHO-OXYMÉTHYLBENZOÏQUE.



Suivant Hessert, l'aldéhyde phtalique (phtalide) doit être envisagé comme l'anhydride d'un acide-alcool, l'acide oxyméthylbenzoïque, et sa formule atomique est la suivante :



Bouilli avec du phosphore et de l'acide iodhydrique, il fixe une molécule d'hydrogène et se convertit en acide o-toluique,  $C^{16}H^8O^4$ .

Traité à chaud par les alcalis, il se convertit en acide-alcool, par suite de la fixation d'une molécule d'eau :



L'acide o-oxyméthylbenzoïque, précipité de sa solution alcaline par l'acide sulfurique, est sous forme d'une poudre blanche, légère, moins soluble dans l'eau que son générateur, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 118 degrés, en perdant une molécule d'eau et en reproduisant le phtalide; même transformation en le faisant bouillir avec de l'eau.

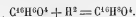
Ses sels sont solubles dans l'eau : les *sels alcalino-terreux*, quoique non déliquescents, se dissolvent aisément dans l'eau et dans l'alcool.

Le sel de baryum, qui renferme 31 pour 100 de métal, est monométallique.

Le sel de plomb est décomposable par l'eau.

Le sel d'argent,  $C^{16}H^7AgO^5$ , cristallise en petits octaédres (H.).

En réagissant sur le phtalide, en solution alcaline, l'amalgame de sodium n'engendre que de l'acide oxyméthylbenzoïque; mais en solution acide, le produit principal de la réaction est de l'hydrophthalide,  $C^{16}H^8O^4$  :



On sait que les acides éthyl- et phénylbenzoïques se réduisent très facilement de la même manière dans les mêmes conditions (Baeyer).

## II. — ACIDE P-OXYMÉTHYLBENZOÏQUE.

Équiv...  $C^{16}H^8O^6 = C^{14}H^3(C^2H^3)(H^2O^2)O^4$ .

Atom...  $C^8H^8O^3 = OH.CH^2C^6H^4.CO^2H$ .

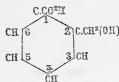
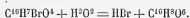


FIG. 130.

Syn. — *Acide p-oxyéthylphénylformique.*

Il a été obtenu pour la première fois par Dittmar et Kékulé en chauffant, vers 170 degrés, dans la vapeur de brome, l'acide toluïque et en décomposant le dérivé bromé ainsi préparé par la baryte ou les alcalis bouillants :



Lœw l'a ensuite préparé en traitant l'aldéhyde téréphtalique par une lessive concentrée de soude; la solution, étendue d'eau, pour dissoudre les sels sodiques, donne avec l'acide sulfurique un précipité en partie soluble dans l'eau bouillante, la portion insoluble étant de l'acide téréphtalique, tandis que les eaux mères contiennent du glycol p-xylénique.

L'acide p-oxyéthylbenzoïque cristallise en petites aiguilles blanches, aplaties, ou en lamelles fusibles à 181 degrés, sublimables.

Il est soluble dans l'eau, surtout à chaud, ainsi que dans l'éther.

Le *sel d'argent*,  $C^{16}H^7AgO^6$ , est à peine soluble dans l'eau.

## III. — ACIDES PHÉNYLGLYCOLLIQUES.

Équiv...  $C^{16}H^8O^6 = C^8H^3(C^{12}H^3)O^6 = C^{14}H^6O^2(C^2H^2O^4)$ .

Atom...  $C^8H^8O^3 = C^6H^5.CH(OH).CO^2H$ .

Syn. — *Acides formobenzoyliques. — Acides mandéliques (Mandelsauren).  
Acides benzylalcoformiques.*

### 1° *Acide formobenzoylique ordinaire.*

Syn. — *Acide paraformobenzoylique.*

Cet acide, qui est à l'acide  $\alpha$ -toluïque ce que l'acide lactique ordinaire est à l'acide acétique, a été découvert en 1832 par Winckler en faisant réagir l'acide

cyanhydrique sur l'essence d'amandes amères, en présence de l'acide chlorhydrique :



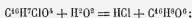
Il se forme d'après la même réaction que celle qui fournit l'acide lactique au moyen de l'aldéhyde ordinaire et de l'acide cyanhydrique; il renferme, en un mot, les éléments de l'acide formique et du benzylal :



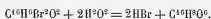
Il prend encore naissance :

1° Lorsqu'on verse de l'acide sulfurique dans de l'essence d'amandes amères brute, renfermant par conséquent de l'acide cyanhydrique (Laurent);

2° Lorsqu'on fait bouillir une lessive alcaline avec l'acide phénylchloracétique,  $C^{16}H^7ClO^4$  :



3° Lorsqu'on chauffe au bain-marie le dibromure d'acétophénone avec une lessive faible de potasse. On acidule et on enlève l'acide libre à la liqueur brune (Engler et Wöhrle). Il se forme sans doute un dioxyacétophénone qui se convertit immédiatement en son isomère :



L'opinion de Claisen se trouve dès lors confirmée : l'acide obtenu par Hunnius en faisant bouillir le dibromacétophénone avec le carbonate sodique n'est autre chose que de l'acide mandélique.

Pour préparer l'acide formobenzoylique, on met dans une cornue, de 8 à 10 litres, 100 grammes d'essence d'amandes amères, 5 litres d'eau et une quantité d'acide cyanhydrique triple de celle qu'exige la théorie, plus un petit excès d'acide chlorhydrique; on chauffe au bain de sable avec un réfrigérant ascendant, de manière à produire une ébullition lente qu'on prolonge pendant une trentaine d'heures. On évapore à feu nu, puis au bain-marie à siccité; on traite le résidu par l'éther, véhicule qui abandonne à l'évaporation l'acide libre, légèrement coloré et contenant un peu d'acide benzoïque; on le reprend simplement à l'eau froide et on le fait cristalliser par concentration.

Le rendement est de 50 à 55 pour 100 du poids de l'essence employée (Luginin et Naquet; Wallach).

Müller (O.) chauffe au bain-marie la combinaison bisulfite d'aldéhyde benzoïque avec du cyanure de potassium et de l'alcool à 90 degrés. La liqueur alcoolique étant évaporée, on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique, on sature par le carbonate de baryum et on évapore à nouveau.

Le résidu, lavé avec un mélange éthéro-alcoolique, est finalement décomposé par l'acide sulfurique, agité avec l'éther. La solution éthérée fournit à l'évaporation un produit qu'on purifie par cristallisation dans l'eau, en présence d'un peu de noir lavé.



Il cristallise dans l'eau en paillettes ou en tables rhomboïdales assez volumineuses, fusibles à 115 degrés (Müller), à 118 degrés (Claisen); sa densité est de 1,361 à 4 degrés (Schröder). 100 parties d'eau à 29 degrés en dissolvent 15,97; il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Soumis à la distillation sèche, il fournit de l'essence d'amandes amères; il en est de même avec les oxydants, comme l'acide nitrique, le peroxyde de manganèse et l'eau (Liebig). Dissous dans l'acide sulfurique, il dégage de l'oxyde de carbone sous l'influence d'une légère chaleur (Laurent). Chauffé avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, il est réduit et ramené à l'état d'acide  $\alpha$ -toluïque,  $C^{10}H^8O^4$ , tandis que l'acide bromhydrique engendre de l'acide bromophénylacétique,  $C^{10}H^7BrO^4$ , que la potasse alcoolique transforme en dérivé monoéthylé de l'acide formobenzoylique,  $C^4H^4(C^{10}H^8O^6)$ ; semblablement, avec l'acide chlorhydrique fumant, à une température de 140 degrés, on obtient de l'acide phénylchloracétique :



Oxydé au moyen du permanganate de potassium, il se convertit en acide benzoylformique ou phénylglyoxylique (Bauer et R. Meyer).

D'après Schotten, il résiste beaucoup mieux que l'acide benzoïque lorsqu'on le donne à l'intérieur, car on le retrouve dans l'urine presque complètement.

Son action est nulle sur le plan de polarisation de la lumière polarisée. D'après les expériences récentes de Lewkowitsch, l'acide formobenzoylique de synthèse est un *racémique*, analogue à l'acide paratartrique ou racémique, c'est-à-dire dédoublable en un mélange à parties égales d'acides droit et gauche. On peut d'ailleurs détruire ce dernier et isoler l'acide droit ainsi qu'il suit : on dissout dans 1 litre d'eau 3 grammes d'acide ordinaire à l'état de sel ammoniacal, et environ 1<sup>er</sup>,25 de sels minéraux nécessaires au développement des moisissures, on stérilise par la chaleur et onensemence avec le *Penicillium glaucum*. Au bout de six semaines environ, la réaction est terminée. Il ne reste plus qu'à concentrer la liqueur pour enlever par l'éther l'acide formobenzoylique droit.

L'acide inactif est-il soumis à l'action du *Saccharomyces ellipsoideus*, dans les mêmes conditions que ci-dessus, on obtient au contraire l'acide formobenzoylique gauche. Enfin, on peut obtenir simultanément les deux générateurs en saturant l'acide par la cinchonine et en soumettant le mélange à la cristallisation fractionnée.

Comme pour l'acide tartrique, le mélange à portions égales d'acides formobenzoyliques droit et gauche fournit l'acide ordinaire inactif, fusible à 118 degrés, d'où le nom d'*acide paraformobenzoylique* qu'on peut donner à ce dernier pour rappeler son analogie, au point de vue optique, avec l'acide paratartrique (L.).

## FORMOBENZOYLATES.

Comme l'acide lactique, l'acide formobenzoylique est un acide monobasique et monoalcoolique.

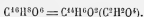
En dissolvant 7<sup>gr</sup>, 6 dans 400 centimètres cubes d'eau, Berthelot a obtenu 3<sup>Cal</sup>,09 pour la chaleur de dissolution.

La solution d'une molécule dans 8 litres d'eau a fourni au même auteur pour la chaleur de neutralisation par la soude :

1°	$\frac{1}{2}$ NaO(1 Éq. = 2 litres)....	dégage à 17°,5.....	+ 6 <sup>Cal</sup> ,74
2°	$\frac{1}{2}$ NaO —	—	+ 6 <sup>Cal</sup> ,88
3°	$\frac{1}{2}$ NaO —	—	+ 0 <sup>Cal</sup> ,24
TOTAL.....			+ 13 <sup>Cal</sup> ,86

La solution du même acide quatre fois plus diluée a fourni sensiblement le même chiffre : + 13<sup>Cal</sup>,8.

Ainsi, l'acide formobenzoylique se comporte comme un acide monobasique énergique, c'est-à-dire que le premier équivalent le sature complètement, ou sensiblement, ce qui est en rapport avec sa constitution : c'est un *acide benzylaliformique* :



Le *sel d'ammonium*, qu'on prépare en évaporant une solution d'acide libre dans l'ammoniaque, est une masse blanche, confusément cristalline, très soluble dans l'eau et dans l'alcool,

Le *sel de potassium*, préparé au moyen du carbonate de potassium, cristallise dans l'alcool en une masse confuse, d'un blanc de lait, à peine salée.

Le *sel de baryum*,  $C^{16}H^7BaO^6$ , cristallise en croûtes, formées de petits prismes durs et brillants. Il est peu soluble à froid dans l'alcool et beaucoup moins soluble dans l'eau que les sels alcalins. D'après Zinin, il se dissout dans 12,3 parties d'eau à 24 degrés et dans 6,17 parties d'eau bouillante (*Zeits. für Chem.*, 710; 1868).

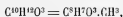
Le *sel de cuivre* est un précipité bleu clair, pulvérulent.

Le *sel de plomb* se dépose sous forme d'un précipité blanc, cristallin, à peine soluble dans l'eau, lorsqu'on verse de l'acétate de plomb dans une solution de sel potassique. Soumis à l'action de la chaleur, il dégage brusquement de l'essence d'amandes amères.

Le *sel mercurique* ressemble au précédent.

Le *sel d'argent* est une poudre blanche, que l'eau bouillante dissout et laisse déposer par le refroidissement en lamelles rhombiques, très brillantes (Zinin). Il noircit peu à peu à la lumière.

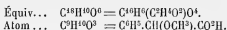
L'*éther méthylrique*,  $C^2H^2(C^{16}H^8O^6)$ , en atomes :



cristallise dans un mélange de benzine et de ligroïne en lamelles fusibles à 47-48 degrés (Breuer et Zincke).

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{16}H^8O^6)$ , est en lamelles fusibles à 75 degrés, bouillant vers 154 degrés; il possède une odeur de jasmin (Luginin et Naquet).

*Acide phénylméthoxyacétique.*



L'*acide phénylméthoxyacétique* ou méthophénylglycollique est un acide-éther qui dérive de l'acide formobenzoylique dans lequel la fonction alcool a été éthérifiée par l'alcool méthylique. Il a été préparé par Boner et R. Meyer en attaquant le phénichloracétate de méthyle par le méthylate de sodium, et saponifiant l'éther formé par un alcali.

Il cristallise dans la ligroïne en tables ou en aiguilles fusibles à 71-72 degrés, très solubles dans l'éther et dans l'alcool, beaucoup moins dans l'eau et la ligroïne. Oxydé par le permanganate de potassium, il engendre de l'acide phénylgyoxylique.

Le *sel de sodium*,  $C^{18}H^9NaO^6 + 2H^2O^2$ , cristallise dans l'eau en fines aiguilles, assez solubles dans l'eau, surtout à chaud.

Le *sel de baryum*, qui ressemble au précédent, ne contient qu'une molécule d'eau de cristallisation :

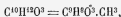


Le *sel de calcium*,  $C^{18}H^9CaO^6$ , cristallise en lamelles, fort peu solubles à froid.

Le *sel de cuivre*,  $C^{18}H^9CaO^6 + H^2O^2$ , est une poudre brune formée d'aiguilles microscopiques.

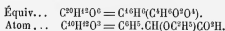
Le *sel d'argent*,  $C^{18}H^9AgO^6$ , est blanc, pulvérulent, formé de lamelles microscopiques (B. et M.).

L'*éther méthylique*,  $C^2H^2(C^{18}H^{10}O^6)$ , en atomes :



est un liquide huileux, bouillant à 246 degrés (corr.).

*Acide phényléthoxyacétique.*



Obtenu par Korner et Radziszewski en attaquant l'acide phénylbromacétique,  $C^{16}H^7BrO^4$ , par la potasse alcoolique :



Il ne paraît pas susceptible de cristalliser.

Le *sel de baryum*, évaporé dans le vide, se concrète sous forme d'une masse gommeuse.

Le *sel d'argent*,  $C^{20}H^{11}AgO^6$ , est blanc, pulvérulent.

*Acide phényloxyphénylacétique.*

Équiv...  $C^{28}H^{12}O^6 = C^{16}H^6(C^{12}H^6O^2)O^4$ .

Atom...  $C^{14}H^{12}O^3 = C^6H^5.CH(OC^6H^5).CO^2H$ .

Préparé par Boner et R. Meyer comme l'acide méthylé au moyen du phénol potassé.

Il cristallise dans l'eau en fines aiguilles, fusibles à 108 degrés; il est fort peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il ne donne à l'oxydation par le permanganate que de l'acide phénylglyoxylique.

Le *sel sodique*,  $C^{28}H^{11}NaO^6 + 3 H^2O^2$ , cristallise en lamelles.

Le *sel de cuivre*,  $C^{28}H^{11}CuO^6$ , est sous forme d'une masse brune, cristalline.

Le *sel d'argent*,  $C^{23}H^{11}AgO^6$ , est blanc, pulvérulent (B. et M.).

*Chloralide formobenzoylique.*

Équiv...  $C^{20}H^7Cl^3O^6$ .

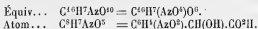
Atom...  $C^{10}H^7Cl^3O^3 = C^6H^5.CH\left<\begin{smallmatrix} O \\ CO^2 \end{smallmatrix}\right>CH.CCl^3$ .

Le chloralide formobenzoylique ou phénylglycollique se prépare en faisant réagir l'acide libre sur le chloral, à une température de 120 degrés :



Les tubes contiennent un liquide incolore, sirupeux, qui se concrète au contact de l'eau froide; on le purifie par cristallisation dans l'éther; à l'évaporation, il reste une masse qu'on dissout dans l'alcool, qu'on précipite par l'eau et qu'on fait facilement cristalliser dans le chloroforme.

Le chloralide est alors en magnifiques cristaux, transparents, fusibles à 82-83 degrés, ayant une odeur aromatique caractéristique. Il est cristallisable dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Vers 305-310 degrés, il distille, mais en se décomposant légèrement (Wallach).

**Dérivés nitrés.****1° Acide orthonitré.**

On dissout le dibromure o-nitro-acétophénone dans de la potasse très étendue; on acidifie par l'acide chlorhydrique et on agite avec de l'éther.

Il cristallise dans le chloroforme en petits cristaux, fusibles à 140 degrés, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Par réduction, il se transforme en acide o-amidoformobenzoylique (Engler et Wöhrlé).

**2° Acide métanitré.**

Préparé par Loë et Plöchl en attaquant par l'acide azoteux l'acide m-nitro-phénylamido-acétique : on fait bouillir sa dissolution sulfurique avec une quantité calculée de nitrite de sodium; en épuisant le produit de la réaction par l'éther, on obtient à l'évaporation un liquide huileux qui se solidifie bientôt.

Beyer a obtenu le même corps plus pur en saponifiant par la soude, à froid, le m-nitrophénylglycollate d'éthyle; on acidule par l'acide chlorhydrique et on épuise par l'éther.

Enfin, Engler et Wöhrlé font simplement réagir la potasse sur le dibromure de m-nitro-acétophénone.

L'acide m-nitroformobenzoylique ou m-nitromandélique cristallise dans l'éther ou la ligroïne chaude en rhomboédres à éclat vitreux, fusibles à 119-120 degrés (B.). Il est peu soluble dans la benzine, le chloroforme et la ligroïne, beaucoup dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le sel ammoniacal,  $C^{10}H^6(AzH^4)AzO^{10}$ , est en belles aiguilles solubles dans l'eau. La solution aqueuse fournit des précipités blancs avec le sulfate ferreux, l'acétate de plomb, le chlorure ferrique, le nitrate d'argent.

Le sel d'argent,  $C^{10}H^6AgAzO^{10}$ , cristallise en aiguilles brillantes.

L'éther éthylique,  $C^3H^4(C^{16}H^7AzO^{10})$ , se dépose peu à peu à l'état cristallin lorsqu'on dissout dans l'eau le chlorhydrate de m-nitrophénoxy-imido-acétate d'éthyle. Après purification dans l'éther, il se présente sous forme d'aiguilles blanches, fusibles à 63 degrés, peu solubles dans l'eau et dans la ligroïne, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique glacial (B.).

Le m-nitrophénoxy-imido-acétate d'éthyle,  $C^{20}H^{12}Az^2O^8$ , en atomes :



se prépare en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique de la cyanhydrine de l'aldéhyde m-nitrobenzoïque. Il est en aiguilles microscopiques, incolores, fusibles à 84 degrés, peu solubles dans la ligroïne, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme. Il est peu stable, car il se colore rapidement en jaune lorsqu'on l'abandonne au contact de l'air. Le *chlorhydrate*, qui cristallise en aiguilles sensiblement incolores, fond à 129 degrés en perdant de l'éther chlorhydrique (B.). En lui ajoutant de l'ammoniaque alcoolique, il se dépose de grands prismes incolores, fusibles à 214-215 degrés, constituant le chlorhydrate de la phényloxy-acétamidine.

L'amine elle-même, obtenue en traitant une solution éthérée du sel par la potasse, est en cristaux aiguillés, pennés, fusibles à 110 degrés, très solubles dans l'eau et dans l'alcool (B.).

### 3° Acide formobenzoylique gauche.

Il a été obtenu autrefois par Wöhler en chauffant l'amygdaline avec l'acide chlorhydrique fumant. Le diglucoside se scinde en glucose, ammoniaque et acide benzylaloformique :



Lewkowitsch traite le paraformobenzoylate d'ammoniaque, en présence des sels nourrissants, par le *Saccharomyces ellipsoideus*. Le sel correspondant de cinchonine peut se dédoubler par cristallisation en sel droit et en sel gauche (L.).

Il cristallise en prismes blancs, fusibles à 132°,8 (corr.), alors que l'acide inactif fond déjà à 118 degrés ; il se distingue de ce dernier, en outre, par son pouvoir rotatoire. A la température de 20 degrés on a :

Solution aqueuse.....	$\alpha_D = -215,52$
— acétique.....	$\alpha_D = -209,95$

### 4° Acide formobenzoylique droit.

Obtenu par Lewkowitsch au moyen du paraformobenzoylate d'ammonium et du *Penicillium glaucum*, en présence des sels nourrissants, dans un soluté stérilisé au préalable. Une solution aqueuse du sel de cinchonine laisse d'abord déposer le sel droit, qui est moins soluble.

L'acide droit est en tout semblable à son isomère gauche : il possède la même solubilité ; la valeur de son pouvoir rotatoire est identique, mais dextrogyre ; il fond à la même température. Enfin, il s'unit à cet isomère pour reconstituer l'acide formobenzoylique ordinaire.

## III

## ACIDES-PHÉNOLS.

## I. — ACIDE o-OXY-o-TOLUIQUE.

Équiv...  $C^{16}H^8O^6 + Aq = C^{16}H^6(\overline{H^2O^2})(O^4) + Aq.$

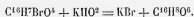
Atom...  $C^8H^8O^3 + 1/2 H^2O = OH.C^6H^3(CH^3).CO^2H + 1/2 H^2O.$



FIG. 131.

SYN. — *Acide β-m-homosalicylique.*

Il a été préparé par Jacobsen en fondant avec la potasse caustique l'acide bromotoluique correspondant, qui prend naissance lorsqu'on fait réagir le brome en grand excès sur l'acide o-toluique :



Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles qui peuvent atteindre plus de 5 centimètres de longueur ; il fond à 168 degrés. Il est fort peu soluble dans l'eau froide ; il exige jusqu'à 700 parties d'eau pour se dissoudre à la température de 25 degrés, mais il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse se colore en bleu-violet par le chlorure ferrique. A 200 degrés, l'acide chlorhydrique le dédouble en gaz carbonique et m-crésylol :



## II. — ACIDE (a-)M-OXY-o-TOLUIQUE.



FIG. 132.

SYN. — *Acide-homo-m-oxybenzoïque.*

Il a été préparé par Jacobsen :

1° En fondant avec la potasse l'acide (a-)m-sulfamine-o-toluique ;

2° En traitant par l'acide nitreux l'acide amidé correspondant.

Il cristallise dans l'eau en prisines assez volumineux, transparents, fusibles à 172 degrés. Il est peu soluble dans le chloroforme, encore moins dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé graduellement, il se sublime sans altération, et se volatilise dans la vapeur d'eau.

Il donne avec le chlorure ferrique un précipité brun. L'acide chlorhydrique est sans action sur lui, même à 210-220 degrés.

Jacobsen a préparé les sels d'ammonium, de plomb, de cuivre et d'argent.

Le sel de cuivre cristallise en lamelles rhombiques d'un vert bleuâtre. Le sel d'argent est soluble dans l'eau, surtout à chaud.

### III. — ACIDE P-OXY-O-TOLUIQUE.

Équiv...  $C^{16}H^8O^6 + Aq.$

Atom...  $C^8H^8O^3 + 1/2 H^2O = OH.C^6H^3(CH^3).CO^2H + 1/2 H^2O.$



FIG. 133.

SYN. — *Acide m-homo-p-oxybenzoïque.*

Il a été trouvé en 1878 par Tiemann et Schotten en fondant avec la potasse caustique l'acide m-homo-p-oxybenzoïque, fusible à 110 degrés. Jacobsen traite de la même manière l'acide sulfamique correspondant, fusible à 217 degrés. Enfin, d'après Schall, le même corps prend naissance, avec un peu d'acide o-oxy-p-toluique, lorsqu'on chauffe vers 100 degrés, pendant plusieurs jours, le m-crésylol avec du perchlorure de carbone, de la soude caustique et un peu d'alcool.

Il cristallise dans l'eau en petites aiguilles qui perdent leur équivalent d'eau à 100 degrés pour fondre ensuite à 177-178 degrés. Il est insoluble à froid dans le chloroforme, ce qui permet de le séparer de son isomère, l'acide o-oxy-p-toluique; il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; sa solution aqueuse n'est pas colorée par le perchlorure de fer. Chauffé à 200 degrés avec de l'acide chlorhydrique, il se dédouble nettement en gaz carbonique et m-crésylol. La plupart de ses sels sont cristallisables.

Le sel de calcium,  $C^{16}H^7C^2O^6 + H^2O^2$ , est en cristaux assez solubles dans l'eau (J.).



*Acide méthyl-m-homo-p-oxybenzoïque.*Équiv...  $C^{18}H^{10}O^6$ .Atom...  $C^9H^{10}O^3 = CH^3O.C^6H^3(CH^3).CO^2H$ .

On ajoute à une molécule de sodium une molécule d'acide p-oxybenzoïque dissous dans l'alcool méthylique ; on chasse le dissolvant et on verse sur le sel sodique, desséché à 100 degrés, un excès d'iodure de méthyle, puis on chauffe à 140-150 degrés. On chasse l'excès d'iodure, on ajoute de l'eau et on agite avec de l'éther ; avant d'être évaporée, la solution étherée est lavée avec de la potasse pour enlever l'acide non étherifié. On saponifie ensuite à la manière ordinaire (Schall).

L'acide méthyl-m-homo-p-oxybenzoïque cristallise dans l'eau en longues aiguilles, fusibles à 176 degrés.

## IV. — ACIDE (v)-M-OXY-O-TOLUIQUE.



FIG. 134.

SYN. — *Acide β-o-homo-m-oxybenzoïque.*

On l'obtient en fondant l'acide sulfoné correspondant avec la potasse caustique, ou encore en attaquant par l'acide azoteux l'acide (v)-m-amido-o-toluique (Jacobsen).

Il se dépose dans l'eau chaude, par le refroidissement, en longues aiguilles, fines, vitreuses, fusibles à 183 degrés. Il est peu soluble dans le chloroforme, assez soluble dans l'eau, davantage dans l'alcool et dans l'éther ; il se volatilise dans un courant de vapeur d'eau.

Sa solution aqueuse donne avec le chlorure ferrique un précipité brun clair.

L'acide chlorhydrique est sans action sur lui, même à la température de 200 degrés ; mais il donne à la distillation, sur la chaux, un crésylol, probablement l'o-crésylol, que la potasse en fusion transforme en acide salicylique. Comme le précédent, lorsqu'on le chauffe pendant longtemps avec de la potasse, il fournit un acide soluble ; que le perchlorure colore en rouge-cerise foncé, probablement un acide oxy-o-phthalique.

Le sel de calcium, qui est très soluble, se dépose par concentration en croûtes cristallines (J.).

*Acide méthoxytoluique.*Équiv...  $C^{16}H^8(C^2H^3O^2)O^1$ .Atom...  $C^9H^{10}O^3 = CH^3O.C^6H^3(CH^3).CO^2H$ .

L'éther méthylique correspondant se prépare en chauffant à 140 degrés l'acide libre avec deux molécules de soude et deux molécules d'iodure de méthyle. A la saponification, il donne l'acide méthoxytoluique, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

Il se dépose sous forme de fines et longues aiguilles, fusibles à 146 degrés ; le perchlorure de fer ne colore pas sa solution aqueuse.

Le sel de baryum,  $C^{18}H^9BaO^6 + H^2O^2$ , cristallise en prismes peu solubles dans l'eau.

Le sel de calcium,  $C^{18}H^9CaO^6 + H^2O^2$ , est en petits prismes peu solubles.

Oxydé par le permanganate, en solution alcaline, l'acide méthoxybenzoïque engendre de l'acide  $\beta$ -métho-o-phthalique,  $C^{18}H^8O^{10}$  (J.).

## V. — ACIDE (a)-OXY-M-TOLUIQUE.



FIG. 135.

SYN. — *Acide  $\alpha$ -crésotique.* — *Acide p-homosalicilyque.*

Cet acide, qui appartient à la série salicylique, a été obtenu synthétiquement dès l'année 1860 par Kolbe et Lautemann en faisant passer un courant de gaz carbonique dans du p-crésol doucement chauffé et additionné de petits morceaux de sodium. Il prend encore naissance :

1° Lorsqu'on attaque le p-erésol par le perchlorure de carbone, en présence de la soude (Schall);

2° Lorsqu'on fond avec la potasse caustique le sel potassique de l'acide sulfoné obtenu au moyen du xylène chloré fusible à 185 degrés (Vogt); ou les acides sulfonés des m-xylénol (Jacobsen), ou même du m-xylol (Lotschinow et Engelhardt);

3° En attaquant par le même réactif l'acide (a)-o-bromo-m-toluique ou l'acide (a)-m-toluylo-sulfoné (Jacobsen);

4° En attaquant par l'acide nitreux l'acide (a)-o-amido-m-toluique (Jacobsen).

Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles prismatiques, fusibles à 151 de-

grés, à 153 degrés (K. et L.), volatils dans la vapeur d'eau. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, le chloroforme; sa solution aqueuse donne avec le perchlorure de fer une coloration violette intense, comme l'acide salicylique.

Chauffé avec de la baryte caustique, il se dédouble en gaz carbonique et en crésol (K. et L.); d'après Jacobsen, avec la chaux, on obtiendrait de l'o-crésol, ce qui n'est pas en accord avec la structure atomique de cet acide; toutefois, avec l'acide chlorhydrique concentré, vers 180-185 degrés, le dédoublement s'opère avec production de p-crésol, conformément à la théorie. Chauffé dans un courant de gaz carbonique, vers 250 degrés, avec le sel de potasse, il se produit un peu de p-crésol et surtout de l'acide oxytoluïque (Ihle).

Le sel de baryum,  $C^{16}H^7BaO^6 + H^2O^2$ , cristallise en lamelles, solubles dans l'eau (J.).

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{16}H^8O^6)$ , en atomes :



est un liquide insoluble dans l'eau, qui se décompose partiellement à la distillation (H.).

L'éther méthylique possède une odeur qui rappelle celle de l'essence de *Gaultheria*.

L'acide méthoxytoluïque,  $C^{16}H^6(C^2H^4O^2)O^4$ , en atomes :



cristallise en aiguilles fusibles à 67 degrés (Schall).

L'acide nitroxyluïque,  $C^{16}H^7(AzO^4)O^6$ , en atomes :



se prépare en attaquant l'acide  $\alpha$ -crésotique par l'acide nitrique d'une densité de 1,5. Il cristallise en aiguilles qui fondent à 172 degrés en se décomposant (Kostanecki et Niementowski).

## VI. — ACIDE (s-)M-OXY-M-TOLUIQUE.



FIG. 136.

SYN. — Acide oxytoluïque symétrique. — Acide m-homo-m-oxybenzoïque.

Obtenu par Jacobsen en attaquant par la potasse caustique l'acide (s-)m-sulfo-m-toluïque.

Chauffé pendant trois heures à 160-180 degrés avec quatre fois son poids d'acide pyrosulfurique, l'acide m-toluique ne donne lieu à aucun dégagement gazeux ; l'addition de glace au liquide refroidi laisse précipiter une masse cristalline, ou de grandes lames rhombiques, si la liqueur est étendue ; puis un produit confusément cristallin. Fondu avec la potasse, ce mélange fournit de l'acide p-homosalicyclique, de l'acide  $\alpha$ -oxyisophtalique et de l'acide oxytoluique symétrique. Les acides sulfonés sont transformés en sels barytiques, puis en sels sodiques, qu'on fond avec 3 ou 4 parties de potasse caustique ; la solution aqueuse, sursaturée par l'acide chlorhydrique, est distillée dans un courant de vapeur d'eau : l'acide p-homosalicyclique passe à la distillation. On évapore et on chauffe le résidu à 210 degrés, avec de l'acide chlorhydrique concentré, qui décompose le reste de l'acide p-homosalicyclique, ainsi que l'acide  $\alpha$ -oxyisophtalique. Il ne reste plus qu'à enlever par l'éther l'acide symétrique et à le purifier en passant par le sel de calcium (J.).

L'acide toluïque symétrique se dépose de l'eau chaude, par le refroidissement, en longues aiguilles anhydres, fusibles à 208 degrés, non volatiles dans la vapeur d'eau, quoique sublimables sans décomposition en aiguilles étoilées, transparentes. Il est assez soluble dans l'eau à la température ordinaire, très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

L'acide chlorhydrique ne l'attaque pas, même à 230 degrés. Chauffé avec de la chaux, il perd de l'acide carbonique et fournit du m-crésol ; chauffé avec de l'acide sulfurique, il se condense avec production de diméthylanthrufine,  $C^{22}H^{12}O^8$ .

Le sel de calcium,  $C^{16}H^7O^6Ca + H^2O^3$ , qui est très soluble dans l'eau, se dépose sous forme de beaux prismes transparents, perdant leur eau de cristallisation à 100 degrés.

Les sels de baryum et de magnésium n'ont pas été obtenus à l'état cristallin, tandis que le sel de strontium cristallise facilement.

Les sels de plomb et d'argent sont des précipités cristallins, peu solubles dans l'eau.

Le sel d'ammonium, qui est très soluble, cristallise en aiguilles. Sa solution neutre fournit avec les sels métalliques les réactions suivantes :

*Chlorure ferrique* : précipité brun, soluble dans un excès de réactif ;

*Sulfate de cuivre* : précipité vert, cristallin, dans des solutions concentrées ;

*Acétate d'urane* : précipité cristallin jaunâtre, soluble dans l'eau chaude, qui l'abandonne en aiguilles brillantes (J.).

L'éther méthylique,  $C^2H^2(C^{16}H^8O^6)$ , qui distille difficilement dans un courant de vapeur d'eau, cristallise dans l'alcool ordinaire en lamelles fusibles à 92-93 degrés (J.).

*Acide trinitro-oxytoluïque.*

Équiv. . .  $C^{16}H^5Az^3O^{18} + H^2O^2 = C^{16}H^5(AzO^4)^3O^6 + H^2O^2$ .

Atom. . .  $C^6H^5Az^3O^9 = C^6(CO^2H)(AzO^2)(CH^3)(AzO^2)(OH)(AzO^2) + H^2O$ .

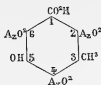


Fig. 137.

SYN. — *Acide crésotique trinitré.* — *Acide nitrococcusique.*

Il prend naissance lorsqu'on fait bouillir le carmin de cochenille avec de l'acide azotique, d'une densité de 1,36. Sa nature exacte, soupçonnée par Strecker, a été confirmée par Kostanecki et Niementowski qui en ont réalisé la synthèse en prenant pour point de départ l'acide m-oxytolutoluique symétrique de Jacobsen : nitré à chaud, cet acide fournit un corps identique à l'acide nitrococcusique de Warren de la Rue.

Pour le préparer, on chauffe l'acide carminique du commerce avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,38, tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes ; la réaction terminée, le liquide se prend en une masse cristalline contenant de l'acide oxalique et l'acide nitré. Le mélange, dissous dans l'eau, est traité par le nitrate de plomb, qui élimine l'acide oxalique. Après filtration, on obtient par concentration des cristaux d'acide nitrococcusique. S'il est coloré en jaune, on le purifie par de nouvelles cristallisations, jusqu'à ce qu'on obtienne des lamelles incolores.

Il cristallise en tables rhombes, fondant à 170-180 degrés, en se décomposant ; chauffé à une température plus élevée, il détone brusquement. Il est soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante. Il renferme une molécule d'eau de cristallisation, qu'il perd à 100 degrés ; sa solution aqueuse, qui dissout aisément le fer et le zinc, est réduite par le sulfhydrate d'ammonium, avec dépôt de soufre. Chauffé avec de l'eau à 180 degrés, ou mieux avec de l'acide chlorhydrique, il se dédouble en acide carbonique et en trinitro-m-crésol, fusible à 105-106 degrés (L. et D.). Bouilli avec de l'eau et de l'oxyde d'argent, il donne de l'acide carbonique et du trinitrocrésol argen-  
tique.

Le sel d'ammonium,  $C^{16}H^3(AzH^4)^2(AzO^4)^3O^6 + H^2O^2$ , se dépose sous forme d'aiguilles groupées en aigrettes lorsqu'on fait passer du gaz ammonium sec dans une solution étherée d'acide nitrococcusique. Il se sublime, mais en se décomposant partiellement.

Le sel de potassium,  $C^{16}H^3K^2(AzO^4)^3O^6$  (à 100 degrés), se prépare en saturant la solution aqueuse de l'acide libre par le carbonate de potassium. A l'évapo-

ration, il reste de petits cristaux jaunes très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Le sel de baryum,  $C^{16}H^3Ba^2(AzO^4)^2O^6 + H^2O^2$ , est en petits cristaux jaunes, insolubles dans l'alcool.

Le sel de cuivre est en aiguilles d'un vert-pomme pâle. On le prépare en dissolvant simplement du carbonate de cuivre dans l'acide libre.

Le sel d'argent,  $C^{16}H^3Ag^2(AzO^4)^2O^6$ , se prépare en saturant à froid l'acide libre par du carbonate d'argent. A l'évaporation dans le vide, il se dépose des aiguilles jaunes, longues, devenant orangées à 100 degrés et faisant explosion à une température plus élevée. Il est soluble à la fois dans l'eau et dans l'alcool. Lorsqu'on ajoute de l'oxyde d'argent humide dans une solution bouillante d'acide libre, il se dégage de l'acide carbonique.

D'après ce qui précède, l'acide trinitro-oxytoluïque, acide-phénol, se comporte vis-à-vis des bases comme un acide bibasique.

## VII. — ACIDE P-OXY-M-TOLUIQUE.

Équiv...  $C^{16}H^3O^6 + Aq.$

Atom...  $C^8H^3O^3 + 1/2 H^2O = OH.C^6H^3(CH^3).CO^2H + 1/2 H^2O.$



FIG. 138.

SYN. — Acide *o*-homo-*p*-oxybenzoïque.

Il a été obtenu en fondant avec la potasse caustique :

1° L'aldéhyde correspondant, l'aldéhyde *o*-homo-*p*-oxybenzoïque, préparé par Tiemann et Schotten en chauffant au réfrigérant ascendant 20 parties d'*o*-crésylol avec 50 parties de soude dissoute dans 150 parties d'eau, et en y ajoutant peu à peu 35 à 40 parties de chloroforme;

2° L'acide sulfamine-toluïque correspondant (Jacobsen);

3° L'acide *p*-bromo-*m*-toluïque (J.).

Il prend encore naissance, d'après Schall, en même temps que l'acide (v)-*o*-oxy-*m*-toluïque, lorsqu'on fait réagir le perchlorure de carbone sur l'*o*-crésol, en présence de la soude; ou encore en attaquant par l'acide azoteux l'acide *p*-amido-*m*-toluïque (Remsen et Kubara).

Il cristallise dans l'eau en aiguilles qui retiennent un équivalent d'eau de cristallisation. Il devient anhydre à 100 degrés et fond alors à 172-173 degrés (T. et S.). Il est insoluble dans le sulfure de carbone, fort peu à froid dans le chloroforme, soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Il se volatilise dans la vapeur d'eau et ne donne aucune coloration avec le perchlorure de fer.

Chauffé vers 180 degrés avec de l'acide chlorhydrique, il se dédouble en acide carbonique et en o-crésol.

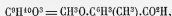
Le sel de calcium,  $C^{16}H^7CaO^6 + 3Aq$ , se dépose sous forme d'aiguilles microscopiques, très solubles dans l'eau.

Le sel de baryum ressemble au précédent et contient également trois équivalents d'eau.

Le sel de manganèse,  $C^{16}H^7MnO^6 + H^2O^2$ , cristallise en petits prismes, assez solubles dans l'eau.

Le sel de cuivre,  $2C^{16}H^7CuO^6 + 3Aq$ , est un précipité floconneux, bleu, peu soluble à froid, que l'eau bouillante abandonne en prismes d'un vert foncé.

L'acide méthoxytoluique,  $C^{16}H^6(C^2H^3O^2)O^4$ , en atomes :



est en aiguilles microscopiques, fusibles à 192-193 degrés, peu solubles dans l'eau bouillante (Schall).

L'éther méthylique,  $C^2H^3(C^{18}H^{10}O^6)$ , est en lamelles fusibles à 67 degrés (S.).

L'acide éthyloxytoluique,  $C^{16}H^6(C^4H^6O^2)O^6$ , en atomes :



se prépare en faisant bouillir avec de l'alcool absolu le diazo dérivé de l'acide p-amido-m-toluique (Broun).

Il est en cristaux à peine solubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau chaude, volatilissables dans la vapeur d'eau.

Le sel de calcium,  $C^{20}H^{14}CaO^6 + H^2O^2$ , cristallise en fines aiguilles, très solubles dans l'eau.

#### Acide nitro-oxytoluique.

Équiv...  $C^{16}H^7AzO^{10} = C^{16}H^7(AzO^4)O^6$ .

Atom...  $C^8H^7AzO^5 = CH^3.C^6H^3(AzO^2)(OH).CO^2H$ .

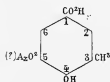


FIG. 139.

Obtenu par Mahon en traitant par l'acide azotique concentré l'acide p-oxy-m-toluique.

Il cristallise en fines aiguilles jaunes, fusibles à 86-87 degrés, fort peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le sel de calcium,  $C^{16}H^6Ca(AzO^4)O^6 + 2H^2O^2$ , est en fines aiguilles jaune d'or, très solubles dans l'eau, devenant rouges par la déshydratation.

Le sel de baryum,  $C^{16}H^6Ba(AzO^4)O^6 + 2H^2O^2$ , est en fines aiguilles orangées, très solubles dans l'eau.

# VIII. — ACIDE (v)-O-OXY-M-TOLUIQUE.



FIG. 140.

SYN. — *Acide β-crésotique.* — *Acide o-homo-salicylique.*

Il a été obtenu synthétiquement par Kolbe et Lautemann en attaquant l'orthocrésylol par le sodium, en présence du gaz carbonique.

Il prend encore naissance :

1° Lorsqu'on attaque par un alcali l'acide (v)-sulfamine-m-toluique (Jacobsen);

2° Lorsqu'on chauffe l'o-crésylol avec du perchlorure de carbone, en présence de la soude. Il est alors accompagné d'acide p-oxy-m-toluique (Schall);

3° Dans l'attaque par l'acide azoteux de l'acide (v)-o-amido-m-toluique (J.).

Il se dépose dans l'eau chaude en longues aiguilles, plates, fusibles à 163-164 degrés (Kékulé), volatilissables avec la vapeur d'eau. Il est soluble dans l'eau, surtout à chaud, très soluble dans le chloroforme; sa solution aqueuse se colore en violet intense par le perchlorure de fer.

L'acide chlorhydrique concentré, vers 210 degrés, le dédouble en gaz carbonique et orthocrésylol. Lorsqu'on chauffe son sel potassique dans un courant d'acide carbonique, vers 250 degrés, on obtient l'acide  $C^{16}H^6O^{10}$ .

# IX. — ACIDE O-OXY-P-TOLUIQUE.



FIG. 141.

SYN. — *Acide crésotique-γ.* — *Acide m-homo-salicylique.*

Il a été préparé synthétiquement dès l'année 1869 par Engelhardt et Latschinow en traitant le m-crésol par la méthode de Kolbe et Lautemann, c'est-à-



dire en soumettant ce phénol à l'action simultanée du sodium et de l'acide carbonique.

Il prend encore naissance :

1° Lorsqu'on attaque le m-crésol par le perchlorure de carbone en présence de la soude ; il est accompagné dans cette réaction d'une grande quantité d'acide (a-)p-oxy-p-toluïque (Schall) ;

2° En fondant avec de la potasse caustique le p-xylénol (1 : 2 : 4) (Jacobsen).

Il cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles brillantes, rappelant celles de l'acide salicylique ; dans l'alcool, en petits prismes monocliniques. Il fond à 174 degrés (Biederman et Pike), à 177 degrés (Oppenheim et Pfaff).

Il se volatilise dans la vapeur d'eau. Sa solution aqueuse donne avec le perchlorure de fer une couleur violette intense. Chauffé vers 170 degrés avec de l'acide chlorhydrique fumant, il se dédouble nettement en m-crésol et anhydride carbonique, tandis que son sel potassique n'éprouve aucune altération lorsqu'on le chauffe à 250 degrés dans un courant de gaz carbonique (Ihle).

Le sel de calcium,  $C^{16}H^7CaO^6 + 3Aq$ , cristallise en aiguilles microscopiques, réunies en masses sphéroïdales, très solubles dans l'eau.

Le sel de baryum,  $C^{16}H^7BaO^6 + 3Aq$ , est en masses arrondies, à éclat nacré ; il est moins soluble que le précédent.

Le sel de manganèse, qui est assez soluble, cristallise en petits prismes brun clair.

Le sel de cuivre, peu soluble, est en cristaux prismatiques d'un vert foncé.

Le sel d'argent est un précipité blanc, soluble dans l'eau bouillante (Iles et Ira Remsen).

L'éther méthylrique,  $C^2H^3(C^{16}H^8O^6)$ , est un liquide bouillant à 236-237 degrés, ayant l'odeur de l'essence de *Gaultheria procumbens*.

L'acide méthoxytoluïque, acide méthyl-m-homo-salicylique,  $C^{16}H^6(C^2H^4O^2)O^4$ , cristallise dans l'eau en grandes lamelles soyeuses, fusibles à 103-104 degrés (Schall).

## X. — ACIDE M-OXY-P-TOLUIQUE.



FIG. 142.

SYN. — Acide  $\alpha$ -oxyparatoluïque.

Il a été obtenu en 1873 par Flesch en fondant avec la potasse caustique l'acide sulfo-p-toluïque, dérivant par oxydation du thiocymol ; Weinreich est arrivé au même résultat en partant de l'acide p-toluïque sulfoné, préparé en

chauffant pendant trois quarts d'heure l'acide toluïque avec de l'acide sulfurique.

Il se forme encore lorsqu'on fond avec la potasse :

1° L'acide *m-chloro* ou *m-bromo-p-toluïque* dérivant par oxydation du chloro ou du bromocymène (Gerichten);

2° L'acide *sulfamine-p-toluïque* de Hall et Remsen, fusible à 267 degrés.

Enfin, Fittica d'abord, puis Gerichten et Rössler ont obtenu le même corps en partant de l'acide nitrotoluïque fusible à 190 degrés; on transforme cet acide nitré en dérivé amidé (Ahrens); puis on traite par l'acide nitreux la solution nitrique de ce dernier, ce qui fournit une combinaison diazoïque qu'on décompose par l'eau bouillante.

Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles, sublimables, fusibles à 204 degrés (Fl.), à 206-207 degrés (W.). Il est insoluble dans le chloroforme, peu soluble dans l'eau froide, la benzine et la ligroïne, très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; il se volatilise dans la vapeur d'eau; il ne donne aucune coloration par le perchlorure de fer.

Il n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique concentré, même à 240-270 degrés; il se comporte comme l'acide méthoxybenzoïque, qui ne donne pas de crésylol avec l'acide chlorhydrique (Ladenburg); mais à la distillation sèche avec de la chaux, il se dédouble en o-crésylol et acide carbonique (G. et R.).

Le sel de calcium,  $C^{16}H^7CaO^6 + 2H^2O^2$ , est cristallin, assez soluble dans l'eau.

Le sel de baryum présente la même composition.

Le sel de plomb,  $C^{16}H^7PbO^6 + 2H^2O^2$ , qui est caractéristique, cristallise en aiguilles incolores, douées d'un éclat adamantin (G. et R.). Suivant Hall et Remsen, il ne contient que trois équivalents d'eau.

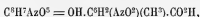
L'éther éthylique,  $C^{16}H^7(C^2H^5O^2)$ , cristallise en lamelles fusibles à 74-75 degrés.

L'acide méthoxy-*p-toluïque*,  $C^{16}H^5(C^2H^4O^2)O^4$ , a été obtenu par Canzoneri en oxydant l'éther méthylique du p-xylénol avec de l'acide azotique étendu.

Il cristallise en aiguilles fusibles à 156 degrés, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther (G. et R.).

Le sel de baryum retient deux molécules d'eau de cristallisation.

L'acide nitro-oxytoluïque,  $C^{16}H^7(AzO^4)O^6$ , en atomes :



se forme lorsqu'on attaque l'acide m-amido-p-toluïque par l'acide nitreux.

Il cristallise en longues aiguilles, jaune d'or, fusibles à 186-187 degrés, solubles dans l'eau (Ahrens).

Le sel de baryum,  $C^{16}H^6Ba(AzO^4)O^6 + 7Aq$ , qui est d'un rouge-cinabre, est peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'eau.

## XI. — ACIDE ORTHO-OXYPHÉNYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{16}H^8O^6 = C^4H^2(C^{12}H^6O^3)O^4$ .  
 Atom...  $C^8H^4O^3 = OH.C^6H^4.CH^2.CO^2H$ .



FIG. 143.

Il a été découvert par Baeyer et Fritsch en réduisant à chaud l'acide o-oxyphénylglycolique avec de l'acide iodhydrique concentré; on étend d'eau la solution, on enlève l'iode libre au moyen de l'acide sulfureux, et on épuise par l'éther qui s'empare de l'acide libre. Pour le précipiter, on le transforme en anhydride qu'on dissout dans un alcali, et on épuise de nouveau par l'éther la solution acidulée.

À l'évaporation, il se dépose des aiguilles incolores, fusibles à 137 degrés, donnant avec l'eau une solution qui est colorée en violet par le perchlorure de fer.

L'anhydride o-oxyphénylacétique,  $C^{16}H^8O^4$ , prend naissance dans la distillation sèche de l'acide, à une température de 236-238 degrés; il passe dans le récipient une masse cristalline, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Il est alors en grandes tables rhombiques, fusibles à 49 degrés. Bouilli avec de l'eau, il reproduit son générateur.

## XII. — ACIDE MÉTA-OXYPHÉNYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{16}H^8O^6 = C^4H^2(C^{12}H^6O^3)O^4$ .  
 Atom...  $C^8H^4O^3 = OH.C^6H^4.CH^2.CO^2H$ .



FIG. 144.

Lorsqu'on chauffe avec de l'acide chlorhydrique le cyanure de m-nitrobenzyle, on obtient l'acide m-nitrophénylacétique, fusible à 120 degrés; par réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, il se transforme à son tour en cyanure de m-amidobenzyle, liquide huileux qui, traité par l'acide nitreux et l'eau bouillante, se transforme quantitativement en cyanure de

m-oxybenzyle, fusible à 52-53 degrés; on obtient l'acide correspondant en chauffant ce cyanure avec de l'acide chlorhydrique concentré (H. Salkowsky). On peut encore plus simplement traiter une solution acide de l'acide m-amido- $\alpha$ -toluïque par une quantité calculée de nitrite de sodium; on extrait l'acide mis en liberté au moyen de l'éther.

Il cristallise dans un mélange de benzine et de ligroïne en fines aiguilles, fusibles à 129 degrés, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; la solution aqueuse donne avec le perchlorure de fer une coloration violette qui s'affaiblit rapidement.

### XIII. — ACIDE PARA-OXYPHÉNYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{16}H^8O^6 = C^4H^2(C^{12}H^6O^3)O^4$ .

Atom...  $C^8H^4O^3 = OH.C^6H^4.CH^2.CO^2H$ .



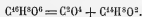
Fig. 145.

Il a été préparé régulièrement par H. Salkowski en prenant pour point de départ l'acide p-amido-phénylacétique de Radziszewski. On dissout ce corps dans l'acide sulfurique étendu, on ajoute la quantité théorique de nitrite de potassium, et on porte à l'ébullition. Refroidi et filtré, le liquide cède à l'éther un produit impur qu'on traite d'abord par l'étain et l'acide chlorhydrique pour détruire un peu d'acide nitré; finalement, l'acide est transformé en sel plombique et remis en liberté par l'hydrogène sulfuré.

Il a été rencontré, en petite quantité, dans l'urine de l'homme par Baumann; dans celle des chiens, nourris de tyrosine, par Blendermann; dans certains exsudats flurétiques par Brieger; dans la putréfaction des matières animales par H. et E. Salkowski, sous l'influence du *Bacillus subtilis*.

Il cristallise dans l'eau en aiguilles prismatiques, plates et cassantes, fusibles à 148 degrés, volatiles sans décomposition. Il est assez soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

Sa solution alcoolique se colore par le chlorure ferrique en gris violacé, nuance qui passe rapidement au vert grisâtre. Distillé avec de la chaux, il fournit du paracrésol et de l'acide carbonique :



En traversant l'organisme, on le retrouve partiellement dans l'urine à l'état d'acide oxyphénacéturique, corps cristallisé, fusible à 153 degrés (S.).

Les p-oxyphénylacétates alcalins sont très solubles dans l'eau et cristallisables.

Le *sel d'ammonium* cristallise en fines et longues aiguilles; sa solution aqueuse ne précipite pas les sels de cuivre, de zinc et de cadmium, mais donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc, amorphe, ayant pour formule  $C^{16}H^7AgO^6$ ; concentrée, elle fournit avec l'acétate de plomb un précipité blanc, soluble dans beaucoup d'eau bouillante, ainsi que dans un excès de réactif; avec le temps, il se dépose des grains durs, de la formule  $C^{16}H^7PbO^6$ ; puis des cristaux brillants, transparents, maclés, qui paraissent être tricliniques, ayant pour composition :



Le *sel de calcium*,  $C^{16}H^7CaO^6 + 2 H^2O^2$ , est en cristaux tabulaires, très solubles dans l'eau (S.).

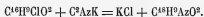
Le *sel d'argent* se dépose dans l'eau bouillante, par le refroidissement, en aiguilles microscopiques (H. et E. S.).

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{16}H^8O^6)$ , est sous forme d'un liquide huileux.

L'*acide p-éthoxyphénylacétique*,  $C^{18}H^{10}O^6$ , en atomes :



qui se dépose dans l'eau alcoolisée chaude en lamelles minces, argentées, fusibles à 85-86 degrés, se prépare en traitant l'éther précédent par la potasse et l'iodure d'éthyle, et saponifiant le produit formé. Son nitrile se forme lorsqu'on attaque le chlorure d'anisyle par le cyanure de potassium (Cannizzaro) :



D'après Will et Laubenheimer, le glucoside contenu dans la moutarde blanche, la sinalbine, donne avec le nitrate d'argent un précipité que l'hydrogène sulfuré décompose avec production de divers produits, notamment d'un nitrile qu'on peut isoler au moyen de l'éther. Traité à l'ébullition par une lessive alcaline, ce nitrile donne de l'ammoniaque et un acide qui se rapproche par ses propriétés de l'acide o-oxyphénylacétique. Cet acide, qui fond à 144°,5, est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Le perchlorure de fer le colore en jaune brun, plus ou moins foncé. Chauffé avec de la chaux, il paraît fournir de l'o-crésol.

Le *sel de calcium*,  $C^{16}H^7CaO^6 + 2 H^2O^2$ , est en longs prismes, assez solubles dans l'eau froide.

Le *sel de baryum*,  $C^{16}H^7BaO^6 + Aq$ , est en prismes à trois pans, moins solubles que les précédents.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, peu soluble.

Le *nitrile*,  $C^{16}H^7AzO^2$ , cristallise en lamelles monocliniques, fusibles à 69 degrés, peu solubles à froid dans l'eau et dans la benzine, très solubles dans l'alcool et dans l'éther (L. et W.).

H. Salkowski a repris cette étude et répété les expériences de Will et Lau-

benheimer. D'après lui, le nitrile retiré de la sinalbine conduit à un acide qui est identique avec l'acide p-oxyphénylacétique.

Le nitrile p-oxyphénylacétique se prépare facilement en ajoutant peu à peu une quantité calculée de nitrite de sodium dans une solution bouillante et fortement acide de cyanure p-amidobenzyle. Il bout à 330°,5, sous la pression de 756<sup>mm</sup>,5. Chauffé pendant quelques heures avec l'iode de méthyle et une quantité calculée de potasse, il fournit l'éther méthylique,  $C^{10}H^5(C^3H^4O^2)Az$ , en atomes :



liquide bouillant à 286-287 degrés, sous la pression de 0<sup>m</sup>,761 (S.).

## BIBLIOGRAPHIE

### DES ACIDES OXYTOLUIQUES ET DE LEURS DÉRIVÉS.

- BAEYER et FRITSCH. — Sur l'acide ortho-oxyphénylacétique. *Soc. chim.*, XLIV, 139.  
 BAUMANN. — Putréfaction de la tyrosine. *Soc. chim.*, XXXIII, 444.  
 BIEDERMANN et PIKE. — Sur un acide crésotique. *Soc. chim.*, XX, 292.  
 BONER et R. MEYER. — Hydroxylation par oxydation directe : acide phénylméthoxyglycollique. *Soc. chim.*, XXXVII, 246.  
 BERTHELOT. — Chaleur de neutralisation de l'acide formobenzoylique. *Ann. chim. et phys.* [6], VII, 185.  
 BEYER. — Sur l'acide m-nitro-phénylglycollique et sur quelques dérivés de l'acide phénylglycollique ou formobenzoylique. *Soc. chim.*, XLV, 595.  
 BROWN. — Acide éthyloxytoluylque. *Amer. Chem. Journ.*, IV, 375.  
 DITTMAR et KÉKULÉ. — Sur un acide glycollique aromatique. *Soc. chim.*, XV, 125.  
 ENGELHARDT et LATSCHEW. — Acides crésotiques isomériques. *Soc. chim.*, XIII, 260.  
 — Nouveau mode de formation de l'acide α-crésotique. *Soc. chim.*, XIII, 453.  
 ENGLER et WOHL. — Préparation de l'acide phénylglycollique et de ses dérivés. *Soc. chim.*, XLVIII, 750.  
 FITTICA. — Sur un 5<sup>e</sup> acide oxytoluïque. *Soc. chim.*, XXII, 84.  
 FLESCHE. — Sur quelques dérivés sulfurés du cymène. *Soc. chim.*, XX, 299.  
 GERICHEN. — Sur le chlorocymène du thymol et ses dérivés. *Soc. chim.*, XXX, 450.  
 GERICHEN et RÖSSLER. — Acide oxyparatoluïque de Fittica. *Soc. chim.*, XXXI, 383.  
 — Sur l'acide α-paroxytoluïque. *Soc. chim.*, XXXII, 651.  
 HESSERT. — Sur l'aldéhyde phthalique. *Soc. chim.*, XXX, 225; XXXII, 593.  
 HUNNIUS. — Dérivés de l'acétophénone. *Soc. chim.*, XXX, 444.  
 JACOBSEN. — Acides oxytoluïques et oxyphthaliques. *Soc. chim.*, XXX, 451; XXXI, 382; XXXVI, 505; XXXVII, 273; XLII, 187.  
 KÉKULÉ. — Sur l'o-crésol et quelques dérivés de l'orthosérie. *Soc. chim.*, XXXIII, 120.  
 KOLBE et LAUTENANN. — Acide α-crésotique. *Ann. chim. et phys.* [3], LX, 371.  
 KOSTANECKI et NIEMENTOWSKI. — Synthèse de l'acide nitrocoecusique. *Soc. chim.*, XLV, 682.  
 KÖRNER et RADZISZEWSKI. — Acide phényléthoxyacétique. *Zeits. für Chem.*, 143 (1868).  
 KUHARA et REUSEN. — Sur un acide oxytoluïque. *Amer. Chem. Journ.*, III, 428.  
 LAURENT. — Action de l'acide sulfurique sur l'hydrure de benzoyle. *Ann. chim. et phys.*, XLV, 202.  
 LEWKOWITSCH. — Sur les acides formobenzoyliques dextrogyre et lévogyre. *Soc. chim.*, XXXVIII, 632; XLI, 525.  
 LIEBERMANN et DORP. — Matière colorante de la cochenille : acide nitrocoecusique. *Soc. chim.*, XVI, 376.  
 LIEBIG. — Acide formobenzoylique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XVIII, 319.  
 LOË et PLÜCHL. — Dérivés nitrés et sulfonés de l'acide phénylamido-acétique. *Soc. chim.*, XLVI, 35.  
 LÖW. — Recherches sur l'aldéhyde téréphthalique. *Soc. chim.*, XLVI, 845.

- LUGININ et NAQUET. — Préparation de l'acide formobenzoylique. *Soc. chim.*, V, 252.
- MAHON. — Acide nitroxytoluique. *Amer. Chem. Journ.*, IV, 186.
- MAQUENNE. — Recherches sur le fucusol et le méthylfurfurol: acide méthylfurfurolique. *Ann. chim. et phys.* [6], XXII, 76.
- OPPENHEIM et PFAFF. — Acide oxyvitique et crésylol qui en dérive. *Soc. chim.*, XXV, 130.
- PANOATOVIC. — Acide amidotoluique et acide crésotique. *Journ. für prakt. Chem.* [2], XXXIII, 62.
- RACINE. — Phtalide et acide aldéhydrophtalique. *Soc. chim.*, XLIX, 524; L, 419.
- RENSSEN et ILES. — Acide xylène-sulfureux. *Soc. chim.*, XXIX, 330; XXX, 454; XXXI, 28.
- ŚALKOWSKI (H.). — Acide para-oxyphénylacétique. *Soc. chim.*, XXXIII, 332.
- Acides oxyphénylacétiques isomères. *Soc. chim.*, XLIII, 517.
- Produits de la putréfaction des matières animales. *Soc. chim.*, XLIII, 330.
- Sur quelques dérivés de l'acide oxyphénylacétique et sur l'huile essentielle de moutarde blanche. *Soc. chim.* [3], III, 553.
- SCHALL. — Sur les acides oxytoluiques, dérivés des trois crésylols isomériques au moyen du tétrachlorure de carbone et sur leur transformation en acides oxyphthaliques. *Soc. chim.*, XXXII, 578.
- SCHMIDT (J.-G.). — Recherches sur le furfurol: acide furfurquarténylique. *Soc. chim.*, XXXVII, 57.
- SCHOTTEN et TIEMANN. — Sur les trois aldéhydes oxytoluiques, dérivés des crésylols isomériques par le chloroforme, et sur les trois acides oxytoluiques correspondants. *Soc. chim.*, XXXI, 427.
- SPIEGEL. — Acide phénylchloracétique. *Deuts. chem. Gesells.*, XIV, 239.
- VOGT. — Synthèse des acides crésotique et salicylique. *Soc. chim.*, XII, 221.
- WALLACH. — Note sur la préparation de l'acide formobenzoylique: chloralide formobenzoylique. *Soc. chim.*, XXXII, 142.
- WARREN DE LA RUE. — Recherches sur la cochenille. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXIV, 23.
- WEINREICH. — Sur les acides mono et dioxytoluiques. *Soc. chim.*, XLVIII, 395.
- WILL. — Constitution de la moutarde blanche. *Soc. chim.*, XV, 284.
- WILL et LAUBENHEIMER. — Sur la sinalbine et ses produits de décomposition. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CII, 155.
- WINCKLER. — Acide formobenzoylique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XVIII, 310.
- WÖHLER. — Acide formobenzoylique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXVI, 238.

## III

ACIDES  $C^{18}H^{10}O^6$ .

Comme dans la série précédente, on trouve ici des *acides-alcools* et des *acides-phénols*; et, en outre, un acide de la série grasse, l'acide furfurangélique.

## I

## ACIDE FURFURANGÉLIQUE.

Équiv...  $C^{18}H^{10}O^6$ .

Atom. . .  $C^9H^{10}O^3 = C^4H^3O.CH.CH.CH^2.CH^2.CO^2H$ .

On chauffe peu à peu, de 100 à 180 degrés, pendant douze heures, du furfural avec de l'anhydride butyrique normal et du butyrate de sodium; on précipite la solution aqueuse filtrée par l'acide sulfurique; on purifie le précipité par cristallisation dans l'eau bouillante, en présence d'un peu de noir animal lavé.

L'acide furfurangélique cristallise en aiguilles soyeuses, incolores, fusibles à 87-88 degrés (Baeyer et Tönnies). Traité par l'amalgame de sodium, il se convertit en acide furfuroalérique,  $C^{18}H^{12}O^6$ , lequel à son tour devient de l'acide butyrofuronique sous l'influence du brome et de l'oxyde d'argent; enfin, cet acide butyrofuronique,  $C^{18}H^{12}O^{10}$ , réduit par l'acide iodhydrique et le phosphore, se change en acide azélaïque normal, fusible à 117-118 degrés (T.).

## II

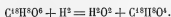
## ACIDES-ALCOOLS.

## I. — ACIDE ACÉTOPHÉNONE-HYDROXYCARBONIQUE.

Équiv...  $C^{18}H^{10}O^6$ .

Atom...  $C^9H^{10}O^3 = CO^2H.C^6H^4.CH(OH).CH^3$ .

L'anhydride de cet acide a été obtenu par Gabriel et Michael en soumettant une solution alcaline d'acide acétophénone-carbonique,  $C^{18}H^8O^6$ , à l'action de l'amalgame de sodium :

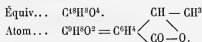


Le *sel d'argent*,  $C^{18}H^8AgO^6$ , obtenu en dissolvant l'anhydride dans l'eau de baryte ou les lessives alcalines chaudes et précipitant par le nitrate d'argent,



est en fines aiguilles, assez solubles dans l'eau. Bouilli avec de l'eau, il se dédouble en oxyde d'argent et anhydride.

*Anhydride acétophénone-hydroxycarbonique.*



Liquide huileux, lourd, insoluble à froid dans l'ammoniaque et les lessives alcalines. Il se prend en masse dans un mélange réfrigérant et fond à la chaleur de la main; il bout à 275-276 degrés, sous une pression de 759 millimètres, et se volatilise dans la vapeur d'eau. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans la ligroïne, très soluble dans l'alcool et l'éther, ainsi que dans les lessives alcalines chaudes; ces dernières le transforment en acide acétophénone-hydroxycarbonique; il en est de même de l'eau de baryte.

II. — ACIDE PHÉNYL- $\alpha$ -LACTIQUE.

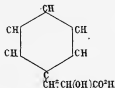
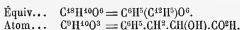


Fig. 146.

Il a été préparé par Erlenmeyer en faisant réagir les acides cyanhydrique et chlorhydrique sur l'aldéhyde  $\alpha$ -toluique.

Il prend encore naissance :

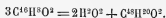
1° Lorsqu'on chauffe un peu au-dessus de son point de fusion l'acide benzyltartronique :



2° Dans la réduction de l'acide phényloxyacrylique par l'amalgame de sodium :



Il cristallise dans l'eau en gros prismes, épais, fusibles à 97-98 degrés. Chauffé au-dessus de 130 degrés, il se dédouble en acide formique et aldéhyde  $\alpha$ -toluique; avec l'acide sulfurique étendu, vers 200 degrés, il donne de l'oxyde de carbone, de l'acide sulfureux et un produit de condensation de l'aldéhyde  $\alpha$ -toluique,  $C^{18}H^{20}O^2$  :



Le sel de baryum,  $C^{18}H^9BaO^6 + Aq$ , est sous forme d'agrégaions sphéroïdales, très solubles dans l'eau (Conrad).

### Acide phényl- $\beta$ -bromolactique.

Équiv...  $C^{18}H^9BrO^6 = C^6H^4Br(C^{12}H^5)O^6$ .

Atom...  $C^9H^9BrO^3 = C^6H^5.CHBr.CH(OH).CO^2H$ .

Il prend naissance lorsqu'on traite à froid l'acide phénylglycérique par l'acide bromhydrique fumant (Lipp).

Il est en cristaux monocliniques, solubles dans l'eau. La potasse alcoolique le transforme en acide  $\alpha$ -phényloxyacrylique,  $C^{14}H^8O^6$ , accompagné d'un peu d'acide phénylglycidique isomérique. Bouilli avec de la potasse aqueuse, il engendre surtout de l'aldéhyde phénylacétique.

### Acides nitrophényllactiques.

Équiv...  $C^{18}H^9AzO^{10} = C^{18}H^9(AzO^4)O^6$ .

Atom...  $C^9H^9AzO^5 = C^6H^4(AzO^2).CH^3.CH(OH).CO^2H$ .

#### 1° Acide ortho.

Il prend naissance, en même temps que son isomère, lorsqu'on attaque l'acide phényllactique par l'acide nitrique concentré. Il se transforme par réduction en oxyhydrocarbostyryle (Lipp et Erlenmeyer).

#### 2° Acide para.

On ajoute 10 parties d'acide phényllactique dans 40 parties d'acide nitrique fumant, refroidi à 10 degrés. Par une affusion d'eau, il se sépare un liquide huileux qu'on reprend par l'eau chaude : le nitrate de l'acide *para* se dépose en cristaux, tandis que celui de l'acide *ortho* reste en dissolution. Ce sel cristallise en aiguilles assez solubles dans l'eau, très solubles dans l'éther; il donne par oxydation, avec le mélange chromique, de l'aldéhyde p-nitrobenzoïque et de l'acide p-nitrobenzoïque (Lipp et Erlenmeyer).

### Acides nitrophénylchlorolactiques.

Équiv...  $C^{18}H^8ClAzO^{10} = C^6H^4Cl[C^{12}H^4(AzO^4)]O^6$ .

Atom...  $C^9H^8ClAzO^5 = C^6H^3(AzO^2).CHCl.CH(OH).CO^2H$ .

#### 1° Acide ortho.

Obtenu par Lipp en faisant réagir l'acide chlorhydrique fumant sur l'acide o-nitrophényloxyacrylique.

Il cristallise en aiguilles dans un mélange d'éther et de ligroïne. Il fond à 125-126 degrés, en se décomposant. L'eau bouillante l'attaque, sans doute avec formation d'aldéhyde o-nitrophénylthylique, tandis que la potasse alcoolique le dédouble en acide chlorhydrique et acide o-nitrophényloxyacrylique.

## 2° Acide para.

Obtenu par Lipp en additionnant 1 partie d'acide p-nitrophényloxyacrylique de 5 parties d'acide chlorhydrique fumant.

Il est en petits cristaux brillants, fondant à 167-168 degrés en se décomposant; il est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante. Chauffé avec de l'eau ou mieux avec de l'acide chlorhydrique, vers 150 degrés, il se détruit avec formation d'acide chlorhydrique, carbonique, etc. Bouilli avec de l'eau de baryte, il donne de l'acide carbonique, du chlorure de baryum et de l'aldéhyde p-nitrophénylacétique, tandis que la potasse alcoolique le dédouble en acide chlorhydrique et en acide p-nitrophényloxyacrylique (L.).

## Acide ortho-nitrophénylbromolactique.

Équiv...  $C^{12}H^8BrAzO^{10} = C^6H^4Br[C^{12}H^4(AzO^4)]O^6$ .

Atom...  $C^6H^8BrAzO^5 = C^6H^4(AzO^2).CHBr.CH(OH).CO^2H$ .

Obtenu par Morgan en faisant passer un courant d'air chargé de vapeurs de brome dans une dissolution sodique d'o-nitrocinnamate de sodium. On le prépare plus facilement en dissolvant dans l'acide bromhydrique fumant l'acide o-nitrophényloxyacrylique.

Il cristallise dans l'alcool en tables rhombiques, fusibles à 135 degrés. Au contact des lessives alcalines, il reproduit ses générateurs.

## III. — ACIDE PHÉNYL-β-LACTIQUE.

Équiv...  $C^{18}H^{10}O^6 = C^6H^5(C^{12}H^5)O^6$ .

Atom...  $C^6H^{10}O^3 = C^6H^5.CH(OH).CH^2.CO^2H$ .

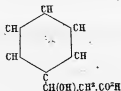
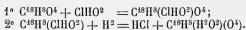


FIG. 147.

Il a été découvert en 1867 par Glaser en réduisant par l'amalgame de sodium les acides phényl-chlorolactique et phényl-bromolactique, résultant de l'action

directe de l'acide cinnamique ou phénylacrylique avec les acides hypochloreux et hypobromeux :

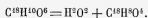


Il prend encore naissance :

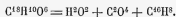
1° Lorsqu'on fait bouillir l'acide phénylbromopropionique avec 10 parties d'eau (Fittig et Binder) ;

2° En attaquant par l'amalgame de sodium l'éther  $\beta$ -phényloxyacrylique (Plöchl), ou encore l'éther benzoylacétique (Perkin).

Il cristallise en prismes fusibles à 93 degrés ; il est très soluble dans l'eau, miscible à l'eau bouillante en toutes proportions. Chauffé à 180 degrés, il se dédouble en eau et acide cinnamique :



Même réaction avec l'eau de baryte bouillante. Chauffé brusquement au-dessus de son point de fusion, il fournit principalement du styrol et de l'acide carbonique :



Chauffé avec de l'acide sulfurique, il se décompose déjà vers 100 degrés, avec production d'acide cinnamique, accompagné d'un peu de styrol, d'acide carbonique et d'acide styrolcinnamique,  $\text{C}^{36}\text{H}^{10}\text{O}^4(\text{E.})$ . Au contact des hydracides concentrés, il engendre des dérivés de substitution, etc. Ses sels ont été étudiés par Glaser, Fittig et Kast.

Le *sel de potassium*,  $\text{C}^{18}\text{H}^8\text{KO}^6$ , est une masse composée de fines aiguilles, déliquescentes. Sa solution étendue donne avec l'acétate de plomb un précipité blanc, floconneux ; avec le chlorure ferrique, un précipité jaunâtre ; avec le sulfate de cuivre, un précipité bleu, susceptible de cristalliser en petits mamelons d'un bleu d'azur (G.).

Le *sel de baryum*,  $2\text{C}^{18}\text{H}^8\text{BaO}^6 + 3\text{Aq}$ , est en mamelons, peu solubles dans l'eau froide (K.). A l'évaporation, il se dépose en prismes anhydres, mamelonnés (G.). Hydraté, il ne perd son eau qu'à 155-160 degrés.

Le *sel de zinc*,  $2\text{C}^{18}\text{H}^8\text{ZnO}^6 + 3\text{Aq}$ , est une poudre cristalline, peu soluble à froid.

Le *sel d'argent*,  $\text{C}^{18}\text{H}^8\text{AgO}^6$ , est sous forme d'un précipité blanc, que l'eau bouillante abandonne par le refroidissement en lamelles brillantes, nacrées.

#### *Acide acétylphényllactique.*



Obtenu par Slocun en chauffant à 100 degrés l'anhydride acétique avec l'acide phényllactique.

Il cristallise dans l'eau en écailles brillantes, nacrées, fusibles à 100°, 5, peu solubles dans l'eau froide.

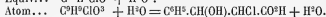
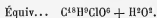
La baryte, employée en quantité théorique, le dédouble en acétate et phényllactate; un excès de réactif engendre de l'acide cinnamique. Chauffé seul, il se dédouble au-dessus de 200 degrés en acides acétique et cinnamique :



En présence d'un excès d'anhydride acétique, ce dédoublement commence à s'effectuer vers 115-120 degrés.

Le *sel d'argent*,  $C^{22}H^{14}AgO^8$ , se dépose d'une solution bouillante sous forme d'une poudre cristalline (S.).

#### *Acide phényl- $\alpha$ -chlorolactique.*



SYN. — *Acide phénylchlorhydracrylique.*

C'est un produit d'addition qui résulte de l'union de l'acide cinnamique avec les éléments de l'acide hypochloreux (Glaser) :



La combinaison directe n'a lieu que difficilement. Glaser fait réagir le chlore sur une solution contenant 70 grammes d'acide cinnamique et 84 grammes de carbonate sodique dissous dans 2 litres d'eau, en ayant soin de refroidir à 3 ou 4 degrés :



Dès que la liqueur n'est plus alcaline, on arrête l'opération, on ajoute un peu de sulfure sodique pour enlever le petit excès de composés colorés, puis on laisse la liqueur s'éclaircir, afin de séparer un peu d'hydrocarbure chloré, et on sursature par l'acide chlorhydrique pour précipiter l'acide cinnamique non attaqué; la liqueur filtrée est évaporée, reprise par un peu d'eau et agitée avec de l'éther exempt d'alcool. A l'évaporation, l'éther laisse de l'acide chlorolactique sensiblement pur.

Erlenmeyer et Lipp conseillent de faire passer jusqu'à saturation du chlore dans une solution, refroidie à 4 degrés, de 286 grammes de carbonate sodique dissous dans 2 litres d'eau. On verse peu à peu ce produit dans 2 litres d'eau contenant 150 grammes d'acide cinnamique et une molécule de carbonate de potassium. Après une heure de repos, on détruit l'excès d'hypochlorite par l'acide sulfureux, et on additionne le tout de 250 grammes d'acide chlorhydrique concentré pour précipiter l'acide cinnamique et le chlorostyrol. Il

ne reste plus qu'à concentrer la solution filtrée, jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler : l'acide chloré se dépose peu à peu à l'état cristallisé. L'eau mère évaporée cède encore à l'éther pur une certaine quantité d'acide.

Il cristallise dans l'eau chaude en fines lamelles, qui appartiennent au système monoclinique (Haushofer), et qui retiennent une molécule d'eau de cristallisation. Il fond vers 75 degrés (Glaser), à 78-80 degrés (L. et E.), mais il perd déjà son eau de cristallisation sous la cloche sulfurique. Il cristallise dans le chloroforme en prismes anhydres, bien formés, fusibles à 104 degrés (G.). Il est assez soluble dans l'eau froide, soluble en toutes proportions dans l'eau bouillante; il se dissout également dans l'alcool et dans l'éther.

Il est peu stable et perd facilement son chlore. L'amalgame de sodium le convertit aisément en acide  $\beta$ -phényllactique, tandis que les alcalis donnent de l'acide  $\beta$ -phényloxyacrylique,  $C^{18}H^8O^6$ , et de l'acide phénylglycérique,  $C^{18}H^{10}O^8$ . L'acide chlorhydrique fumant fournit de l'acide phényldichloropropionique.

Le sel d'argent,  $C^{18}H^8ClAgO^6$ , qui est cristallin, ne peut s'obtenir qu'avec des solutions neutres et froides; la solution est-elle alcaline, il y a formation de chlorure d'argent (G.).

#### *Acide phénylbromolactique.*

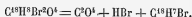
Équiv...  $C^{18}H^9BrO^6 + H^2O^2$ .

Atom...  $C^9H^9BrO^3 + H^2O = C^6H^5.CH(OH).CHBr.CO^2H + H^2O$ .

La préparation de ce dérivé ne réussit pas comme celle de l'acide chloré : il y a production de matières résineuses et de bromostyrol qui entravent l'action de l'acide hypobromeux. Glaser fait bouillir avec de l'eau l'acide phényldibromopropionique obtenu en combinant l'acide cinnamique avec une molécule de brome :



Toutefois, il se produit toujours un peu de gaz carbonique, d'acide bromhydrique et de bromostyrol,  $C^{16}H^7Br$  :



Il cristallise dans l'eau en fines aiguilles, avec une molécule d'eau de cristallisation, qui est enlevée sous la cloche sulfurique; il fond à 120-122 degrés. Le chloroforme l'abandonne en prismes monocliniques, anhydres, fusibles à 125 degrés (G.). Il est très soluble dans l'eau et dans le chloroforme bouillants.

Comme le dérivé chloré correspondant, il est peu stable. L'amalgame de sodium le change en acide phényllactique, à la condition d'opérer dans un milieu acide (Stockmeier). Les lessives alcalines le dédoublent à chaud en acides bromhydrique et phényloxyacrylique. Il s'unit aisément aux hydracides fumants.

Le sel d'argent,  $C^{18}H^8BrAgO^6$ , préparé avec des liqueurs neutres, cristallise en aiguilles aplaties (G.).

*Acide phényldibromolactique.*Équiv...  $C^{18}H^8Br^2O^6 = C^6H^3Br(C^{12}H^5)O^6$ .Atom...  $C^9H^4Br^2O^3 = C^6H^5.C^3HBr^2(OH).CO^2H$ .

Lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau l'acide  $\beta$ -phényltribromopropionique, il se sépare une huile volatile qui est entraînée partiellement par la vapeur d'eau, tandis que le liquide clair laisse déposer par le refroidissement une masse blanche, cristalline, formée d'acide  $\alpha$ -bromocinnamique; le liquide huileux est du dibromostyrol. L'eau mère, séparée des cristaux, abandonne par concentration de nouveaux cristaux, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation.

Ce corps, qui répond à la formule d'un acide phényldibromolactique, prend sans doute naissance d'après l'équation suivante :



Il cristallise dans l'eau en prismes fusibles à 184 degrés. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau que l'acide  $\alpha$ -bromocinnamique; il est d'ailleurs fort peu soluble dans le sulfure de carbone et dans la benzine, très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme (Kinnicut et Palmer).

*Acide  $\alpha$ -iodophényllactique.*Équiv...  $C^{18}H^9IO^6 = C^6H^3I(C^{12}H^5)(H^3O^2)O^4$ .Atom...  $C^9H^5IO^3 = C^6H^5.CH(OH).CHI.CO^2H$ .

Suivant Erlenmeyer et Rosenhek, une solution de chlorure d'iode transforme l'acide cinnamique en acide  $\alpha$ -iodophényllactique, corps qui cristallise dans la benzine en prismes fusibles à 137-139 degrés, et que l'acide chlorhydrique convertit en un dérivé chloro-iodé, ayant pour formule  $C^{18}H^{10}IClO^8$ .

**Acides nitrophényllactiques.**Équiv...  $C^{18}H^9AzO^{10} = C^{12}H^9(AzO^2)O^6$ .Atom...  $C^9H^5AzO^5 = C^6H^3(AzO^2).CH(OH).CH^2.CO^2H$ .1° *Acide orthonitré.*

FIG. 148.

Svx. — *Acide o-nitro- $\beta$ -phényllactique.*

Il a été obtenu presque simultanément :

1° Par Baeyer et Drewsen, en traitant à chaud par l'oxyde d'argent une solu-

tion alcoolique du produit de condensation de l'aldéhyde o-nitrobenzoïque et de l'acétaldéhyde, jusqu'à ce que la solution, additionnée d'alcali, ne fournisse plus d'indigo; on fait alors bouillir avec de l'acide chlorhydrique, on sépare le chlorure d'argent et on agite avec de l'éther, qui s'empare d'une masse cristalline, qu'on purifie en passant par le sel de baryum;

2° Par Einhorn, en traitant à chaud par une lessive de soude l'acide o-nitro-phényl  $\beta$ -bromopropionique, lequel se scinde en nitrostyrol, acide nitro-cinnamique et acide nitrophényllactique.

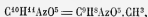
On prépare aisément ce dernier au moyen de l'eau de baryte et du lactone correspondant: on décompose le sel barytique par l'acide chlorhydrique et on agite avec de l'éther (D.). On peut aussi saponifier par les acides étendus l'o-nitro-phényllactamide, obtenu en traitant à l'ébullition par l'ammoniaque l'o-nitro-phényl- $\beta$ -lactate de méthyle; on enlève l'acide libre au moyen de l'éther (E.).

Il cristallise dans l'eau en prismes monocliniques, courts, fusibles à 126 degrés, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Il est très stable. Chauffé à 190 degrés avec de l'acide sulfurique étendu, il donne de l'acide o-nitro-cinnamique; avec l'acide bromhydrique, il reproduit son générateur, tandis qu'il fournit la réaction de l'indoïne avec l'acide sulfurique concentré. Il est réduit par le sulfate de fer ammoniacal avec formation d'oxy-dihydrocarbostyryle.

Le sel de baryum,  $C^{18}H^8Ba(AzO^4)O^6 + H^3O^2$ , cristallise en aiguilles.

L'éther méthylrique,  $C^2H^2(C^{18}H^9AzO^{10})$ , en atomes :



cristallise en prismes, fusibles à 51 degrés.

#### *Lactone orthonitré.*

Équiv...  $C^{18}H^7AzO^6$ .

Atom...  $C^9H^7AzO^6 = C^6H^4(AzO^2).CH \left\langle \begin{smallmatrix} CH^2 \\ O \end{smallmatrix} \right\rangle CO$ .

SYN. — Anhydride o-nitro- $\beta$ -phényllactique.

Il ne se forme pas lorsqu'on prend pour point de départ l'acide correspondant, mais seulement lorsqu'on traite à froid par du carbonate de soude en excès l'acide o-nitrophényl- $\beta$ -bromopropionique.

Il cristallise dans le chloroforme en cristaux jaunes, fondant à 124 degrés, en se décomposant partiellement. Il est peu soluble dans l'éther et l'alcool absolu, davantage dans l'acétone, la benzine, l'acide acétique glacial. Il est isomérique avec l'acide nitrocinnamique, mais jouit de propriétés tout à fait différentes.

Chauffé avec de l'eau, il abandonne du gaz carbonique et se transforme en plusieurs corps, notamment en styrol-o-nitré, indigo et indoxyle. Une ébullition



prolongée avec de l'acide acétique fournit de l'indigo, qui se sublime en beaux cristaux lorsqu'on chauffe avec prudence :



L'ammoniaque, à chaud, le convertit en acide nitrophényl-β-amidobenzoïque; en ajoutant de la poudre de zinc et de l'acide chlorhydrique dans sa dissolution acétique refroidie à zéro, il y a formation d'hydrocarbostyryle, et non d'amido-lactone, sans doute par suite de la production d'acide amidohydrocinnamique, comme produit intermédiaire (E.).

## 2° Acide métanitré.



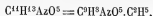
FIG. 149.

SYN. — Acide *m*-nitro-β-phényllactique.

Il prend naissance, en même temps que le *m*-nitrostyrol et l'acide *m*-nitrocinnamique, lorsqu'on attaque l'acide *m*-nitrophényl-β-propionique par une dissolution bouillante de carbonate sodique, non en excès. On distille dans la vapeur d'eau pour enlever le carbure nitré, on acidifie le résidu pour précipiter l'acide nitrocinnamique, et on épuise par l'éther qui s'empare de l'acide *m*-nitrophényllactique; on le purifie par deux ou trois cristallisations dans l'eau bouillante.

Il cristallise dans l'eau en lamelles brillantes, d'un aspect gras, fusibles à 105 degrés. Il reproduit son générateur lorsqu'on chauffe à 140 degrés sa solution acétique saturée à zéro d'acide bromhydrique.

L'éther éthylique,  $\text{C}^4\text{H}^4(\text{C}^{13}\text{H}^9\text{AzO}^{10})$ , en atomes :



préparé au moyen du sel d'argent et de l'éther éthyliodhydrique, est un corps cristallin, fusible à 56 degrés.

## Lactone métanitré.

Équiv...  $\text{C}^{18}\text{H}^7\text{AzO}^8.$

Atom...  $\text{C}^9\text{H}^7\text{AzO}^4 = \text{C}^6\text{H}^4(\text{AzO}^3).\text{CH}.\text{CH}^2.\text{CO}.$

Lorsqu'on dissout l'acide bromé dans la quantité strictement nécessaire de carbonate sodique, le liquide se trouble peu à peu, se colore en rouge, puis laisse déposer au bout de quelques minutes une masse cristalline; on recueille

celle-ci sur un filtre, on la lave, on la dissout dans la benzine et on précipite par une addition de ligroïne.

Il est en petits cristaux blancs, fusibles à 98 degrés, peu solubles dans l'alcool étendu et l'acide acétique glacial, solubles dans l'éther, le chloroforme, l'alcool absolu. Bouilli avec de l'eau, il se dédouble en gaz carbonique et en nitrostyrol, tandis que les lessives alcalines, à chaud, fournissent de l'acide m-nitrophényllactique.

### 3° Acide paranitré.



FIG. 150.

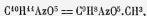
SYN. — Acide p-nitro-β-phényllactique.

Obtenu par Basler en traitant par une quantité calculée d'alcali l'acide p-nitrophényl-β-bromopropionique; en présence d'une quantité insuffisante d'alcali ou carbonate sodique, il se dépose l'anhydride correspondant, lequel se transforme en acide lorsqu'on le fait bouillir jusqu'à dissolution avec 20 parties d'eau.

Il est en cristaux pointus, aiguillés, fusibles à 130-132 degrés, peu solubles à froid dans l'eau, davantage à chaud, ainsi que dans l'alcool et la ligroïne.

C'est un corps très stable, que l'acide sulfurique froid dissout sans altération. Toutefois, bouilli avec l'acide sulfurique étendu, il se convertit en acide p-nitrocinnamique; sa solution acétique s'unit vers 150 degrés avec l'acide bromhydrique pour reproduire son générateur.

L'éther méthylique,  $\text{C}^2\text{H}^2(\text{C}^{18}\text{H}^9\text{AzO}^{10})$ , en atomes :

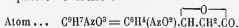


cristallise en prismes fusibles à 73 degrés, très solubles dans l'alcool et dans l'éther (B.).

L'éther éthylique,  $\text{C}^4\text{H}^4(\text{C}^{18}\text{H}^9\text{AzO}^{10})$ , est sous forme de cristaux agrégés, soyeux, fusibles à 45-46 degrés (B.).

### Lactone paranitré.

quiv...  $\text{C}^{18}\text{H}^7\text{AzO}^6$ .



Il a été préparé par Basler en traitant à froid l'acide bromé par le carbonate sodique en solution étendue, à 4 pour 100 par exemple; après quelques heures,

il se sépare une masse cristalline, qu'on essore et qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool absolu.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles, et dans l'eau en cubes fusibles à 91°, 9. Il se dissout dans l'alcool, la benzine et l'éther. Au-dessus de son point de fusion, vers 100 degrés, il perd une molécule d'anhydride carbonique et se convertit en p-nitrostyrol. Bouilli avec de l'eau, il reproduit son générateur. Vers 80 degrés, il s'assimile les éléments de l'acide bromhydrique pour engendrer l'acide nitrophényl-β-propionique, tandis que l'ammoniaque donne l'acide nitrophényl-β-amidopropionique.

*Acide p-nitrophényl-nitrolactique.*

Équiv...  $C^{18}H^8(AzO^4)^2O^6$ .

Atom...  $C^6H^4(AzO^2).CH(OH).CH(AzO^2).CO^2H$ .

L'éther méthylique correspondant prend naissance lorsqu'on fait bouillir avec de l'esprit de bois l'éther méthylique de l'acide p-nitro-phényl-α-nitro-acrylique. Cet éther fond à 117-118 degrés, se dissout dans les lessives alcalines, qui ne l'altèrent qu'à l'ébullition. Chauffé à 100 degrés avec de l'acide chlorhydrique fumant, il se transforme en éther méthylchlorhydrique et en acide nitrophénylchloropropionique; sa solution sodique donne avec le brome un produit de substitution.

*L'éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{20}H^{10}Az^2O^{14})$ , fond à 77 degrés.

ACIDES NITROPHÉNYL-CHLOROLACTIQUES.

Équiv...  $C^{18}H^8ClAzO^{10} = C^{18}H^8Cl(AzO^4)O^6$ .

Atom...  $C^6H^4ClAzO^5 = C^6H^4(AzO^2).CH(OH).CHCl.CO^2H$ .

1° *Acide orthonitré.*

Baeyer l'a obtenu en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution sodique étendue d'acide o-nitrocinnamique; on le dissout dans la benzine et on le précipite par la ligroïne.

Il est alors sous forme d'une masse cristalline, incolore, fusible à 119-120 degrés, soluble dans l'éther. Les réducteurs, comme l'amalgame de sodium, le convertissent en indol, tandis que la potasse alcoolique le dédouble en acide bromhydrique et acide o-nitrophényl-oxyacrylique (B.).

2° *Acide p-nitré.*

Il a été obtenu par Glaser en faisant réagir l'acide hypochloreux sur l'acide nitrocinnamique correspondant. Beilstein et Kuhlberg dissolvent 23 grammes de ce dernier et 25 grammes de carbonate sodique dans 660 centimètres cubes

d'eau, puis font passer un courant de chlore dans le soluté refroidi au voisinage de zéro. Après vingt-quatre heures de repos, on ajoute 50 grammes d'acide chlorhydrique, on filtre et on évapore.

Il cristallise dans l'eau en petites lamelles rhombiques, fusibles à 165 degrés, moins solubles et plus stables que celles de l'acide chlorphényllactique. L'eau ne l'attaque pas, même à la température de 150 degrés (Lipp). Chauffé à cette température avec de l'acide chlorhydrique, il se convertit en acide chloronitro-cinnamique. Avec la soude, à chaud, il y a séparation d'acide chlorhydrique et production d'acide p-nitrophényloxyacrylique.

*Acide o-nitrophénylbromolactique.*

Équiv...  $C^{18}H^8BrAzO^{10} = C^{18}H^8Br(AzO^4)O^6$ .

Atom...  $C^9H^4BrAzO^5 = C^9H^4(AzO^2).CH(OH).CHBr.CO^2H$ .

Obtenu par Morgan en faisant passer des vapeurs de brome dans un soluté sodique contenant deux molécules d'o-nitrocinnamate de sodium. Il cristallise dans l'alcool ou dans l'éther en tablettes rhombiques, fusibles à 145-147 degrés; sa solution étherée le laisse déposer sous forme d'un liquide sirupeux qui ne cristallise que lentement; il est également soluble dans le sulfure de carbone et dans la benzine. Il est peu stable, car les lessives alcalines et l'ammoniaque le dédoublent aisément en acide bromhydrique et en acide o-nitrophényloxyacrylique (M.).

IV. — ACIDE ATROLACTIQUE.

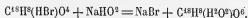
Équiv...  $C^{18}H^{10}O^6 + Aq$ .

Atom...  $C^9H^{10}O^3 + 1/2 H^2O = CH^3.C(C^6H^5)(OH).CO^2H + 1/2 H^2O$ .



FIG. 151.

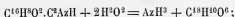
Il a été découvert par Fittig et Wurster en faisant bouillir avec une dissolution de carbonate sodique le produit d'addition de l'acide bromhydrique à l'acide atropique, l'acide bromhydratropique :



Il prend encore naissance :

1° Lorsqu'on oxyde par le permanganate de potassium l'acide hydratropique,  $C^{18}H^{10}O^6$  (Ladenburg);

2° Lorsqu'on dissout dans l'acide chlorhydrique saturé à froid la cyanhydrine du méthylbenzoyle (Spiegel) :



3° En décomposant le chlorhydrate amido-hydratropique par l'acide azoteux en quantité calculée; il se dégage de l'azote et le rendement est théorique (Köhler et Tiemann).

Pour le préparer, on fait digérer pendant vingt-quatre heures de l'acide atro-pique pulvérisé dans de l'acide bromhydrique saturé à zéro; il se forme un dépôt cristallin qu'on recueille et qu'on fait bouillir avec un léger excès de carbonate sodique. On acidule avec l'acide chlorhydrique et on agite avec de l'éther pur qui s'empare de l'acide mis en liberté; on le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante (Kast).

Il cristallise en grands cristaux rhombiques, tabulaires, qui retiennent un équivalent d'eau de cristallisation; il se déshydrate seulement à 80-85 degrés, puis fond à 93-94 degrés (K.). Il est assez soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante.

Il est très stable, car il résiste à l'eau de baryte, même après une ébullition prolongée, ce qui le différencie de son isomère, l'acide phényllactique; mais à chaud, l'acide chlorhydrique concentré le dédouble en eau et en acide atro-pique (L.); il s'unit avec de l'acide bromhydrique fumant pour engendrer l'acide  $\alpha$ -bromhydratropique.

Ses sels ont été étudiés par Fittig et Wurster.

Le *sel de calcium*,  $C^{18}H^9CaO^5 + 4H^2O^2$ , est en croûtes cristallines, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante.

Le *sel de baryum*,  $C^{18}H^9BaO^6 + H^2O^2$ , présente les mêmes caractères.

Le *sel de zinc*,  $C^{18}H^9ZnO^6 + H^2O^2$ , est en petites lamelles ou en aiguilles, peu solubles dans l'eau froide.

#### *Acide dibromatrolactique.*

Équiv...  $C^{18}H^8Br^2O^6$ .

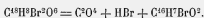
Atom...  $C^9H^8Br^2O^3 = CHBr^2.C(C^6H^5)(OH)CO^2H$ .

Lorsqu'on dissout l'acide dibromopyruvique dans vingt fois son poids d'acide sulfurique concentré et qu'on ajoute peu à peu, en refroidissant, une quantité équimoléculaire de benzine, puis qu'on abandonne le tout pendant quelques heures, une affusion d'eau sépare une masse cristalline qu'on purifie par cristallisation dans le chloroforme. L'eau abandonne encore à l'éther une notable quantité de produit :



C'est un acide énergique qui cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 167 degrés, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans la benzine et le sul-

fure de carbone, surtout à chaud. Bouilli avec de l'eau, il se transforme en bromacétophénone, avec séparation d'acide carbonique et d'acide bromhydrique :



L'amalgame de sodium à 4 pour 100, en présence de l'eau, le convertit aisément en acide atrolactique (Böttlinger).

## V. — ACIDE TROPIQUE.

Équiv...  $C^{18}H^{10}O^6$ .

Atom...  $C^9H^{10}O^3 = C^6H^5.CH(CH^2.OH)CO^2H$ .

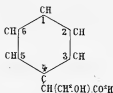
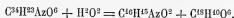


Fig. 152.

Lorsqu'on chauffe l'atropine avec de l'eau de baryte, elle se dédouble en tropine et acide tropique, par suite de la fixation d'une molécule d'eau (Lossen) :



L'hyoscyamine, qui est d'ailleurs isomérique avec l'atropine, se comporte de la même manière (Ladenburg).

Il a été préparé synthétiquement par Spiegel en chauffant pendant quatre heures, vers 130 degrés, avec deux fois son volume d'acide chlorhydrique, la cyanhydrine du méthylbenzoyle, ce qui fournit un acide chlorhydratropique, qu'on chauffe vers 125 degrés avec une lessive de soude :



Traité par 25 parties d'eau, additionnée d'un léger excès de carbonate de potassium, l'acide chlorhydratropique se dissout sans altération ; mais, si on fait bouillir la dissolution, il passe à la distillation quelques gouttelettes huileuses de styrol, tandis que la moyenne partie du produit se change en acide tropique (Merling). En traitant à froid l'acide atropique par de l'acide bromhydrique saturé à zéro, il se fait à la fois des acides  $\alpha$  et  $\beta$ -bromhydratropiques, conduisant à un mélange d'acides tropique et atrolactique (M.).

Pour le préparer, Kraut chauffe vers 60 degrés de l'atropine avec de l'eau de baryte, ajoute de l'acide chlorhydrique et agite avec de l'éther ; après un lavage à la benzine, on purifie l'acide par cristallisation dans l'eau.

Il se dépose d'une solution aqueuse, concentrée et chaude, en aiguilles ou en

tablettes, fusibles à 117-118 degrés, non volatiles dans la vapeur d'eau, solubles dans 49 parties d'eau à 14°,5, très solubles dans l'eau bouillante, à peine dans le sulfure de carbone et la benzine. L'eau ne lui fait éprouver aucune altération, même à la température de 130 degrés. Par une ébullition prolongée avec l'eau de baryte, il se transforme en acide atropique, par perte d'une molécule d'eau. Chauffé à 140 degrés avec de l'acide chlorhydrique concentré, il fournit de l'acide isatropique. Avec le perchlorure de phosphore, il engendre le chlorure chlorhydratropique,  $C^{18}H^8ClO^2Cl$ .

Le *sel de calcium*,  $C^{18}H^9CaO^6 + 2H^2O^2$ , cristallise en prismes rhombiques (Ulrich), que la chaleur transforme vers 220 degrés en atropate, isatropate et carbonate de calcium (Krant).

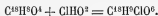
Le *sel d'argent*,  $C^{18}H^9AgO^6$ , est un précipité blanc, susceptible de cristalliser dans l'eau chaude (L.). Traité par l'iode d'éthyle, il fournit un éther éthylique,  $C^4H^4(C^{18}H^{10}O^6)$ , sous forme d'un sirop incristallisable (L.).

#### *Acide chlortaropique.*

Équiv...  $C^{18}H^9ClO^6$ .

Atom...  $C^9H^9ClO^3$ .

Obtenu par Ladenburg en ajoutant de l'acide atropique dans une solution aqueuse d'acide hypochloreux :



Il est en cristaux fusibles à 128-130 degrés, peu solubles à froid dans la benzine, très solubles dans l'eau. Par réduction, en solution alcaline, il se transforme en acide tropique.

#### VI. — ACIDE M-MÉTHYLGLYCOLLIQUE.

Équiv...  $C^{18}H^{10}O^6 = C^{16}H^7(C^2H^3)O^6$ .

Atom...  $C^9H^{10}O^3 = CH^3.C^6H^4.CH(OH).CO^2H$ .

Le nitrile correspondant prend naissance lorsqu'on ajoute une quantité équimoléculaire de cyanure de potassium dans une solution étherée d'aldéhyde m-toluique, additionnée d'acide chlorhydrique; on saponifie ce corps en le chauffant à 60-70 degrés avec 10 parties d'acide chlorhydrique fumant; on ajoute de l'eau chaude et on fait bouillir jusqu'à dissolution. Après refroidissement, on filtre, on évapore, on épuise par l'éther; ce dernier abandonne une masse cristalline, qu'on purifie en passant par le sel de baryum, et en la faisant cristalliser dans la benzine bouillante (Bornemann).

Il cristallise alors en lamelles brillantes, insolubles dans la ligroïne, peu solubles à froid dans la benzine, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il fond à 84 degrés.

Le sel d'ammonium donne avec le sulfate de zinc un précipité cristallin, que l'eau bouillante décompose; avec le sulfate de cuivre, un précipité cristallin, bleu clair; avec l'acétate de plomb, un précipité blanc, caillébotté.

Le sel de baryum,  $C^{18}H^9BaO^6$  (à 100 degrés), cristallise dans l'eau en mamelons feuilletés (B.).

## VII. — ACIDE P-MÉTHYLGLYCOLLIQUE.

Équiv...  $C^{18}H^{10}O^6 = C^{10}H^7(C^2H^3)O^6$ .

Atom...  $C^9H^{10}O^3 = CH^3.C^6H^4.CH(OH).CO^2H$ .

SYN. — *Acide tolyloxyacétique.* — *Acide crésyloxyacétique.*

Il a été préparé par Claus et Kroseberg en réduisant par l'amalgame de sodium, ou le zinc et l'ammoniaque, l'acide p-toluyloxylique ou tolylglyoxylique,  $C^{18}H^8O^6$ .

Il cristallise dans l'eau en grandes tablettes, fusibles à 145-146 degrés, à peine solubles dans l'eau froide et dans l'éther de pétrole, solubles dans les autres dissolvants.

Ses sels alcalins et alcalino-terreux, qui n'ont rien de caractéristique, sont solubles dans l'eau. Ceux de potassium et de baryum retiennent une molécule d'eau de cristallisation.

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{18}H^{10}O^6)$ , est en aiguilles, fusibles à 77 degrés.

## III

### ACIDES-PHÉNOLS.

#### I. — ACIDES ÉTHYLPHÉNOLCARBONIQUES.

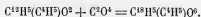
Équiv...  $C^{18}H^{10}O^6 = C^{14}H^5(C^4H^5)O^6$ .

Atom...  $C^9H^{10}O^3 = OH.C^6H^3(C^2H^5).CO^2H$ .

##### 1° *Acide-α.*

$(CO^2H : OH : C^2H^5 = 1.2.5) (?)$ .

Il a été préparé synthétiquement par Beilstein et Kuhlberg en soumettant l'α-éthylphénol à l'action simultanée du sodium et de l'acide carbonique :



Il fond à 118-120 degrés, se colore en violet par le perchlorure de fer.

Le sel de baryum est très soluble dans l'eau (B. et K.).



2° Acide- $\beta$ .

Se prépare comme le précédent, au moyen du  $\beta$ -éthylphénol, du sodium et du gaz carbonique (Oliveri).

Il cristallise dans l'eau en aiguilles soyeuses, fusibles à 112 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se colore en violet par le perchlorure de fer.

Le sel de baryum,  $2 C^{18}H^9BaO^6 + H^2O^2$ , cristallise en écailles.

## II. — ACIDE O-OXYMÉSITYLÉNIQUE.

Équiv...  $C^{18}H^{10}O^6 = C^{18}H^8(H^2O^2)O^4$ .

Atom...  $C^9H^{10}O^3 = OH.C^6H^2(CH^2)^2.CO^2H$ .



Fig. 153.

Il a été préparé en 1869 par Fittig et Hoogewerff en chauffant au bain d'air, à 240-250 degrés, le sulfomésitylénate sec de potassium avec 3 parties de potasse caustique. Le produit étendu d'eau, saturé d'acide sulfurique, est porté à l'ébullition pour enlever le xénol formé simultanément; en agitant le liquide avec de l'éther, celui-ci abandonne une masse cristalline, qu'on purifie en passant par les sels de sodium et de baryum. On arrive au même résultat en traitant par la potasse fondante le mésitol de Jacobsen, l'acide  $\alpha$ -sulfomésitylique (Broun et Remsen), l'acide mésitylène-disulfonique (Barth et Herzig). Jacobsen traite par l'acide azoteux l'acide o-amidomésitylénique et le prépare synthétiquement en faisant réagir le sodium et l'anhydride carbonique sur l'(a)-m-xylénol.

Il cristallise dans l'alcool faible en longues aiguilles, plates, fusibles à 179 degrés, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme; il peut être volatilisé dans la vapeur d'eau. Sa solution aqueuse est colorée en bleu intense par le perchlorure de fer.

Chauffé graduellement, il se sublime en aiguilles aplaties; l'acide chlorhydrique concentré, vers 200 degrés, le dédouble en gaz carbonique et (a)-m-xylénol; la potasse caustique le transforme à chaud en acide oo-oxyrutique,  $C^{18}H^8O^{10}$ , puis lentement en acide oxytrimésique,  $C^{18}H^6O^{14}$ .

Les sels de potassium et d'ammonium sont très solubles (J.).

Le sel de calcium,  $C^{18}H^8CaO^6 + 2 H^2O^2$ , se dépose en aiguilles très solubles

dans l'eau. Fittig et Hoogewerff le décrivent comme un sel en aiguilles brillantes, brunissant vers 125 degrés, retenant cinq équivalents d'eau de cristallisation.

Le sel de baryum,  $C^{18}H^9BaO^6 + 5 Aq$ , est en lamelles dures, brillantes, très solubles à chaud, commençant à brunir à 110 degrés (F. et H.). D'après Barth et Herzig, il contient trois molécules d'eau et se colore vers 140-150 degrés en vert foncé, par suite d'un commencement d'oxydation.

Le sel de zinc,  $C^{18}H^9ZnO^6 + H^2O^2$ , cristallise en prismes à quatre pans.

L'éther méthylique,  $C^2H^3(C^{18}H^{10}O^6)$ , est liquide à la température ordinaire (J.).

### III. — ACIDE P-OXYMÉSITYLÉNIQUE.

Équiv...  $C^{18}H^{10}O^6 = C^{18}H^8(H^2O^2)O^4$ .

Atom...  $C^9H^{10}O^3 = OH.C^6H^2(CH^2)^2.CO^2H$ .



FIG. 154.

Il a été préparé par Jacobsen en attaquant par l'acide azoteux l'acide p-ami-domésitylénique. Il se forme encore, en petites quantités, lorsqu'on fond le mésitol avec la potasse caustique (J.).

Il est sous forme d'aiguilles capillaires, plus ou moins longues suivant la nature du dissolvant; il fond à 223 degrés, puis se sublime sous forme de petites aiguilles lorsque la température est ménagée; il ne se volatilise pas dans la vapeur d'eau. Il se dissout fort peu dans l'eau, facilement dans l'alcool et dans l'éther; ses solutions ne sont pas colorées par le perchlorure de fer.

A 200 degrés, l'acide chlorhydrique concentré le dédouble en gaz carbonique et (v)-m-xylénol.

Le sel de baryum,  $C^{18}H^9BaO^6$ , cristallise en prismes fins, brillants, anhydres, peu solubles à froid, très solubles à chaud. Il est très stable, car on peut le chauffer à 150 degrés sans l'altérer (J.).

La solution ammoniacale neutre donne les réactions suivantes :

*Perchlorure de fer* : précipité brun, soluble dans l'eau bouillante, ainsi que dans un excès de réactif avec une coloration d'un brun foncé.

*Sulfate de zinc* : pas de précipité à froid; la solution se trouble à chaud et reprend sa limpidité par le refroidissement.

*Sulfate de cuivre* : précipité vert clair, floconneux, assez soluble à chaud, donnant à froid un dépôt cristallin.

*Azotate de plomb* : précipité blanc, soluble dans l'acide acétique, ainsi

que dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement sous forme de petites aiguilles.

*Azotate d'argent* : précipité floconneux, que l'eau chaude dissout, puis laisse déposer en aiguilles.

Les *éthers méthylrique* et *éthylrique* sont solides, cristallisables. Le premier fond à 130 degrés et le second à 113 degrés (J.).

#### IV. — ACIDE (S-)OXY-P-XYLYLIQUE.

Équiv...  $C^{18}H^{10}O^6 = C^{18}H^8(H^2O^2)O^4$ .

Atom...  $C^9H^{10}O^3 = OH.C^6H^2(CH^3)^2.CO^2H$ .



FIG. 155.

Il prend naissance lorsqu'on fond avec la potasse caustique le pseudocuménol ou l'acide pseudocumolsulfonique (Reuter).

Il cristallise en aiguilles fusibles à 199 degrés (Jacobsen). Il est à peine soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme; sa solution aqueuse donne avec le perchlorure de fer une coloration d'un bleu violet intense; il se volatilise lentement dans un courant de vapeur d'eau.

Chauffé vers 220 degrés avec de l'acide chlorhydrique fumant, il perd du gaz carbonique et se convertit en (a)-o-xylénol.

Le *sel de baryum*,  $C^{18}H^9BaO^6$ , est en fins cristaux. 100 parties d'eau à zéro en dissolvent seulement 1,135; mais il est plus soluble à chaud.

#### V. — ACIDES OXYXYLIQUES.

##### 1° *Acide-α.*



FIG. 156.

Cet acide, auquel on attribue, sans preuves suffisantes, le schéma ci-dessus, se forme, en même temps que les acides-β, et γ, lorsqu'on fond l'acide xylrique

bromé avec la potasse caustique (Gunter), dérivé bromé qu'on obtient par l'action du brome sur l'acide xylique, et qui n'est autre chose que l'acide monobromopseudocuminique de Süssenguth.

L'isomère- $\alpha$ , produit principal, dont des traces seulement passent avec la vapeur d'eau, fond à  $170^{\circ},5$ ; sa solution aqueuse n'est pas colorée par le chlorure ferrique, et l'acide chlorhydrique ne le décompose pas, même à  $200-210$  degrés (G.).

### 2° Acide- $\beta$ .



FIG. 157.

L'acide- $\beta$ , qui distille dans la vapeur d'eau, fond à  $144$  degrés. Sa solution aqueuse bleuit par le perchlorure de fer. Chauffé à  $200-210$  degrés avec l'acide chlorhydrique concentré, il se scinde en gaz carbonique et p-xylénol.

L'acide *p*-xylétique d'Oliveri est un acide diméthyloxybenzoïque qui paraît se confondre avec le précédent. On le prépare synthétiquement en faisant passer un courant de gaz carbonique sur du paraxylénol et du sodium chauffé à  $180$  degrés. Après douze heures, on enlève l'excès de sodium par l'eau et on épuise avec l'éther. Agitée avec du carbonate sodique, la solution étherée abandonne l'acide, qu'on isole finalement par l'acide chlorhydrique; on le purifie par cristallisation dans l'alcool dilué.

Il cristallise en longues aiguilles soyeuses, incolores, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à  $137$  degrés. Sa solution aqueuse est colorée en bleu violet par le perchlorure de fer.

Le sel de baryum,  $C^{18}H^9BaO^6 + 2H^2O^2$ , cristallise en petites aiguilles groupées, fines, très solubles dans l'eau (O.).

### 3° Acide- $\gamma$ .



FIG. 158.

Cet acide, qui ne se forme qu'en petite quantité dans la réaction de Gunter, fond à  $153$  degrés. Le perchlorure de fer n'a pas d'action sur lui. L'acide chlor-

hydrique, vers 200-210 degrés, le dédouble en anhydride carbonique et p-xylénol.

## VI. — ACIDE XYLÉTIQUE.



FIG. 159.

L'acide xylétique est un acide diméthyl-salicylique auquel on peut attribuer le schéma ci-dessus. Il a été préparé synthétiquement par Wroblewski en prenant pour point de départ le phénol résultant de l'action de la potasse sur le xylolsulfate de potassium. Ce m-xylénol est soumis à l'action simultanée du sodium et du gaz carbonique; le produit de la réaction est purifié par cristallisation dans l'eau bouillante. Il est en cristaux fusibles à 155 degrés, sublimes; sa solution aqueuse se colore en violet par le perchlorure de fer.

Le sel de baryum,  $2\text{C}^{18}\text{H}^9\text{BaO}^6 + \text{H}^2\text{O}^2$ , cristallise en aiguilles qui ne perdent leur eau de cristallisation qu'à 150 degrés.

Le sel de calcium,  $\text{C}^{18}\text{H}^9\text{BaO}^6 + \text{H}^2\text{O}^2$ , cristallise en fines aiguilles; il perd son eau de cristallisation vers 150 degrés (W.).

## VII. — ACIDE ORTHO-HYDROCOUMARIQUE.

Équiv...  $\text{C}^{18}\text{H}^{10}\text{O}^6 = \text{C}^{18}\text{H}^8(\text{H}^2\text{O}^2)\text{O}^4 = \text{C}^6\text{H}^4(\text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}^2)\text{O}^4$ .

Atom...  $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^3 = \text{OH}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$ .



FIG. 160.

SYN. — Acide mélilotique. — Acide oxyphénylpropionique.

L'acide mélilotique a été isolé en 1863 par Zwenger et Bodenbender dans le mélilot (*Metilotus officinalis* Leg.) où il se trouve en partie à l'état libre, en partie combiné à la coumarine.

Pour l'extraire du mélilot, on fait avec cette plante un extrait éthéré, qu'on reprend par l'eau; on précipite la solution filtrée par le sous-acétate de plomb, non en excès, et on épuise le précipité par l'eau bouillante, jusqu'à ce que

cette dernière ne laisse plus déposer de méliotate de plomb par le refroidissement. On régénère l'acide par l'hydrogène sulfuré et on ajoute dans sa solution aqueuse de l'acétate neutre de plomb, ce qui fournit un produit cristallin, blanc, dense, sensiblement pur; s'il retenait de la coumarine, facilement reconnaissable à l'odorat, il suffirait de le traiter par l'éther. Bref, on décompose le méliotate de plomb par l'hydrogène sulfuré et on purifie l'acide par une nouvelle cristallisation dans l'eau. 100 livres de méliot fournissent environ 60 grammes d'acide, soit de 1 à 1,25 pour 1000 (Z.).

Lorsqu'on traite à 50-60 degrés la coumarine par beaucoup d'eau et un peu d'alcool, pour faciliter la dissolution, elle se transforme en acide méliotique sous l'influence de l'amalgame de sodium; il convient d'ajouter ce dernier peu à peu, à mesure que la réaction alcaline, qui se manifeste d'abord, disparaît. En acidulant avec de l'acide acétique et en concentrant au bain-marie, il se dépose un peu de coumarine; on précipite ensuite la liqueur filtrée par l'acétate de plomb, etc. Il y a d'abord formation d'acide coumarique, que l'hydrogène naissant transforme ensuite en acide hydrocoumarique (Z.). D'ailleurs, l'amalgame agit de la même manière sur l'acide coumarique (Tiemann).

L'acide méliotique cristallise dans l'eau en prismes volumineux, qui rappellent ceux de l'arragonite. Il fond à 82-83 degrés. A 18 degrés, il se dissout dans 20 parties d'eau, mais il n'exige de 0,918 d'eau à 40 degrés; il est encore plus soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ses solutions aqueuses, qui sont très acides, ont une saveur amère et une odeur de miel; elles décomposent les carbonates, dissolvent le fer et le zinc, donnent avec le chlorure ferrique une coloration bleue, puis un précipité brun rougeâtre; les alcalis en excès leur communiquent une teinte verdâtre lorsque l'acide n'est pas pur; au contact de l'ammoniaque en excès, même à l'abri de l'air, il se manifeste une coloration bleu-indigo, qui vire lentement au jaune rougeâtre, dernière teinte qui apparaît immédiatement à chaud (Z.). Le chlorure de chaux donne une coloration jaune à froid, rouge à chaud.

Bouilli avec de l'eau ou de l'acide chlorhydrique étendu, l'acide méliotique se transforme partiellement en anhydride; la transformation est complète lorsqu'on l'abandonne au contact d'une solution d'acide bromhydrique saturée à zéro (Hochstetter); le chloroforme enlève l'anhydride à la solution bromhydrique. Traité par la potasse en fusion, il se dédouble nettement en acides acétique et salicylique :



#### MÉLIOTATES.

L'acide méliotique est un acide fort, qui se comporte comme un acide monobasique vis-à-vis des bases. Ses sels sont, pour la plupart, cristallisables; ceux qui sont solubles se préparent au moyen des carbonates correspondants; les autres, par double décomposition. Ils sont facilement fusibles, parfois même au-dessous de 100 degrés. Chauffés graduellement, ils abandonnent de l'anhy-

dride et se colorent en violet ; chauffés plus fort, ils se charbonnent et dégagent du phénol. Ils ont été étudiés par Zwenger.

Le *sel d'ammonium* cristallise en aiguilles soyeuses, solubles dans l'eau et dans l'alcool ; sa réaction est acide au tournesol.

Le *sel de potassium*,  $C^{18}H^9KO^6 + nH^2O^2$ , est une masse feuilletée, cristalline, fondant à 125 degrés, en perdant son eau de cristallisation ; sa solution aqueuse est alcaline. Additionnée d'éther, sa solution alcoolique l'abandonne sous forme d'une couche oléagineuse.

Le *sel de baryum*,  $C^{18}H^9BaO^6 + 3Aq$ , est en fines aiguilles nacrées, solubles dans l'eau et dans l'alcool, perdant leur eau de cristallisation à 100 degrés ; sa réaction est légèrement alcaline.

Le *sel de calcium*,  $C^{18}H^9CaO^6$ , se prépare en précipitant par le chlorure de calcium une solution concentrée du sel ammoniacal. Avec des liqueurs plus étendues, il se dépose en petits sphéroïdes blancs, à structure fibreuse, peu solubles à chaud dans l'eau et dans l'alcool, plus facilement à chaud dans l'acide acétique, d'où il cristallise par le refroidissement.

Le *sel de magnésium*,  $C^{18}H^9MgO^6 + 2H^2O^2$ , cristallise en écailles nacrées, grasses au toucher, plus solubles dans l'eau que dans l'alcool ; il est efflorescent et perd son eau de cristallisation à 100 degrés. Sa réaction est faiblement alcaline.

Le *sel de zinc*,  $C^{18}H^9ZnO^6 + Aq$ , est en tables mates, quadrangulaires, groupées en rosettes ; il fond un peu au-dessous de 100 degrés et perd à cette température son eau de cristallisation ; il est peu soluble à froid, un peu plus à chaud ; sa réaction est acide au tournesol.

Le *sel de cuivre*,  $C^{18}H^9CuO^6 + Aq$ , se forme lentement lorsqu'on opère avec des liqueurs étendues et par double décomposition ; on peut encore dissoudre de l'oxyde de cuivre dans une solution alcoolique fraîche d'acide mélikotique ; le sel se sépare alors de la liqueur verte, par concentration, en agrégations vertes, fibreuses et cristallines. Il est à peine soluble dans l'eau, facilement dans l'alcool, perd son eau de cristallisation à 100 degrés ; sa solution alcoolique, portée à l'ébullition, laisse déposer un précipité blanc bleuâtre, et la liqueur se décolore ; l'éther provoque à froid la même décomposition.

Le *sel de plomb*,  $C^{18}H^9PbO^6$ , est un précipité blanc, cristallin, soluble dans le sous-acétate de plomb, qui ne se produit pas immédiatement avec des solutions étendues d'acétate neutre de plomb. Il est à peine soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther ; l'eau bouillante en prend un peu, qu'elle laisse déposer par le refroidissement en petits prismes aplatis. L'acide acétique, qui le dissout facilement, l'abandonne par concentration, sans aucune altération.

Le *sel d'argent*,  $C^{18}H^9AgO^6$ , est un précipité blanc, cailleboté, colorable à la lumière, peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en aiguilles soyeuses, ordinairement colorées en gris.

Les sels mercuriels et mercuriques donnent avec l'acide libre des précipités cristallins, blancs, qui ne prennent que lentement naissance dans des liqueurs étendues.

L'éther mélilotique,  $C^4H^4(C^{18}H^{10}O^6)$ , qui se prépare facilement au moyen du sel d'argent et de l'éther iodhydrique, est en prisme incolores, rhomboïdaux obliques, fusibles à 34 degrés, bouillant sans décomposition à 273 degrés, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et dans l'éther (Z.).

*Anhydride mélilotique.*

Équiv...  $C^{18}H^{10}O^4$ .

Atom...  $C^9H^5O^2 = C^6H^4 \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ CH^3 \cdot CH^3 \end{array} CO$ .



FIG. 161.

La coumarine est un lactone dérivant d'un acide-phénol, ce qui la distingue des lactones de la série grasse, qui dérivent d'un oxyacide ou acide-alcool; elle ne diffère de l'anhydride mélilotique que par deux équivalents d'hydrogène; de fait, l'amalgame de sodium la convertit en acide mélilotique, que la distillation dédouble en eau et en anhydride, lequel fond à 25 degrés et passe à 272-273 degrés.

Cet anhydride ne se forme pas lorsqu'on dessèche l'acide mélilotique sous la cloche sulfurique; mais il prend naissance, dans une certaine limite, lorsqu'on porte à l'ébullition sa solution aqueuse ou chlorhydrique; on le démontre en neutralisant la solution bouillie par le carbonate sodique et enlevant l'anhydride par l'éther. Inversement, l'anhydride ne se combine à l'eau froide que très lentement, et à, l'ébullition, l'hydratation n'est que partielle, circonstance qui le différencie de la coumarine et le rapproche du capro-lactone- $\delta$ . L'acide bromhydrique, saturé à froid, déshydrate l'acide mélilotique aussi nettement que la coumarine, le chloroforme enlevant l'anhydride à la solution bromhydrique.

Il cristallise en tablettes, rappelant la coumarine par son odeur agréable; il est à peine soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante et dans le chloroforme. Par une ébullition longtemps prolongée sur une lessive alcaline faible, il se convertit en acide mélilotique. Il se transforme en coumarine lorsqu'on dirige des vapeurs de brome dans sa masse chauffée à 170-200 degrés; mais à froid, la réaction est différente, en présence du sulfure de carbone comme dissolvant: il se fait des cristaux incolores d'*anhydride bromo-mélilotique*,  $C^{18}H^7BrO^4$ , corps très stable que l'eau bouillante convertit en *acide bromo-mélilotique*,  $C^{18}H^9BrO^6$  (Hochstetter).



*Métilotol.*Équiv...  $C^{48}H^8O^4$ .Atom...  $C^4H^8O^2$ .

On l'obtient, suivant Phipson, lorsqu'on distille avec de l'eau le *Melilotus officinalis*, pris au moment de sa floraison et desséché à l'air; on traite le liquide distillé par l'éther et on évapore ce dernier; la plante séchée n'en donne guère que 0,2 pour 100 de son poids.

C'est un liquide huileux, à réaction acide, plus dense que l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, possédant une odeur agréable de foin coupé. Bouilli avec une solution alcaline, il donne beaucoup d'acide métilotique, et dégage une odeur d'amandes amères.

L'étude de ce corps est incomplète; peut-être n'est-il que de l'anhydride métilotique impur.

*Acide bromométilotique.*Équiv...  $C^{48}H^9BrO^6 = C^{48}H^7Br(H^2O^3)O^4$ .Atom...  $C^9H^9BrO^3 = OH.C^4H^3Br.C^2H^4.CO^2H$ .

Préparé par Hochstetter en traitant par le brome une solution sulfocarbonique d'acide métilotique, et en faisant bouillir avec de l'eau le produit de la réaction. Il cristallise dans le chloroforme en tables rectangulaires, d'un éclat adamantin, fusibles à 141-142 degrés, assez solubles dans l'alcool et le chloroforme, beaucoup moins dans l'eau (H.).

*Anhydride bromométilotique.*Équiv...  $C^{48}H^7BrO^4$ .Atom...  $C^9H^7BrO^2$ .

Il cristallise dans le chloroforme en prismes épais, fusibles à 106 degrés, peu solubles dans le sulfure de carbone, assez solubles dans l'alcool et dans le chloroforme, surtout à chaud. Bouilli pendant longtemps avec de l'eau, il se transforme en majeure partie en acide métilotique bromé. Il est très stable, car il n'est pas décomposé par la chaleur à 180 degrés et ne donne pas de bromure de potassium avec une lessive bouillante (H.).

*Acide dibromométilotique.*Équiv...  $C^{48}H^8Br^2O^6$ .Atom...  $C^9H^8Br^2O^3$ .

Lorsqu'on verse goutte à goutte du brome sec sur de l'acide métilotique, le mélange se fluidifie, puis redevient solide, en dégageant de l'acide bromhydrique. Lavé à l'eau et dissous dans l'alcool faible bouillant, le produit de la réaction

laisse déposer par le refroidissement des aiguilles incolores, brillantes, transparentes, ayant la composition d'un dérivé bibromé (Z.).

Il est peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en cristaux, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 115 degrés et peut être distillé sans décomposition.

Le sel de baryum,  $C^{18}H^7Br^2BaO^6 + 5Aq$ , cristallise en aiguilles soyeuses, qui perdent leur eau de cristallisation à 100 degrés. Il se dissout dans l'alcool chaud et dans l'eau, en donnant une solution alcaline aux réactifs.

*Acide tribromométhylotique.*

Équiv...  $C^{18}H^7Br^3O^6$ .

Atom...  $C^9H^7Br^3O^3$ .

L'éther méthylique correspondant, *acide méthylbromophényldibromopropionique*, en atomes :



a été obtenu par Perkin en traitant par les vapeurs de brome l'acide méthyl- $\alpha$ -ou  $\beta$ -coumarique.

Il se dépose dans la benzine en cristaux granuliformes, fusibles à 185-188 degrés, en se décomposant; il est fort peu soluble dans l'éther, davantage dans la benzine chaude. Traité par une lessive alcaline faible, il se scinde en gaz carbonique, acide bromhydrique et dibromovinylanisol,  $C^{18}H^8Br^2O^3$ , tandis qu'une lessive concentrée, vers 100 degrés, fournit de l'acide méthoxylbromophénylpropionique,  $C^{20}H^7BrO^6$  (P.).

*Acide tétrabromométhylotique.*

Équiv...  $C^{18}H^6Br^4O^6$ .

Atom...  $C^9H^6Br^4O^3$ .

L'éther méthylique, correspondant en atomes :



prend naissance lorsqu'on dirige des vapeurs de brome sur l'acide méthylbromophényldibromopropionique.

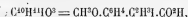
Il cristallise dans la benzine en prismes fusibles à 200-202 degrés (P.).

*Acide iodométhylotique.*

Équiv...  $C^{18}H^9IO^6$ .

Atom...  $C^9H^9IO^3$ .

L'acide méthylique correspondant, en atomes :



a été préparé par Perkin en attaquant à froid par l'acide iodhydrique fumant l'acide  $\alpha$  ou  $\beta$ -méthylcoumarique. En traitant à froid ces produits d'addition par une solution sodique, il se produit du gaz carbonique, de l'acide iodhydrique et du vinylnisol,  $C^{18}H^{10}O^2$ .

*Acide dinitroménilotique.*

$$\text{Équiv.} \dots C^{48}H^8Az^2O^{14} = C^{48}H^8(AzO^4)^2O^6.$$

$$\text{Atom.} \dots C^9H^8Az^2O^7 = C^9H^8(AzO^2)^2O^3.$$

L'acide nitrique, d'une densité de 1,2, dissout l'acide ménilotique avec une coloration rouge, sans production de vapeurs nitreuses; par un repos prolongé, il se dépose des cristaux rougeâtres; mais, lorsqu'on opère à l'ébullition avec un acide concentré, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses et que la solution devienne jaune, il se dépose par le refroidissement des cristaux jaunes, ainsi que des cristaux incolores; même réaction à froid, avec l'acide fumant. Dans le premier cas, le produit est plus abondant, mais moins pur; dans le second, il se forme de l'acide oxalique. On purifie les cristaux par dissolution dans l'eau, puis dans l'alcool.

Il se dépose dans l'alcool en cristaux d'un jaune de miel, brillants, paraissant être des prismes rhomboïdaux droits; l'eau bouillante l'abandonne par le refroidissement en belles aiguilles; sa saveur est astringente, puis amère. Il est doué d'un pouvoir colorant considérable, analogue à celui de l'acide picrique. Il fond à 155 degrés, ne détone pas à chaud, et peut être sublimé entre deux verres de montre. Ses sels sont jaunes, peu solubles, cristallins.

Le *sel de baryum*,  $C^{48}H^7Ba(AzO^4)^2O^6 + Aq$ , est sous forme d'une poudre rouge-cinabre.

Le *sel d'argent*,  $C^{48}H^2Ag(AzO^4)^2O^6$ , est un précipité cristalline, d'or jaune rougeâtre.

VIII. — ACIDE MÉTA-HYDROCOUMARIQUE.

$$\text{Équiv.} \dots C^{48}H^{10}O^6 = C^{48}H^8(H^2O^2)^2O^4.$$

$$\text{Atom.} \dots C^9H^{10}O^3 = OH.C^9H^4.CH^2.CH^2.CO^2H.$$



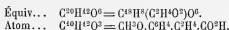
FIG. 162.

Il se forme lorsqu'on traite par l'eau et l'amalgame de sodium l'acide méta-coumarique (Tiemann et Ludwig); ou encore, lorsqu'on fond avec la potasse caustique le m-sulfohydrocinnamate de sodium (Braunstein). L'éther l'enlève

à la solution acidulée et l'abandonne à l'évaporation en longues aiguilles, fusibles à 111 degrés, très solubles dans les dissolvants usuels, notamment dans la ligroïne.

Le sel d'argent,  $C^{18}H^9AgO$ , qui est assez soluble dans l'eau, cristallise par le refroidissement d'une solution bouillante. Il n'est pas altéré à l'ébullition.

*Acide hydro-méthyl-m-coumarique.*



Se prépare par l'action de l'amalgame de sodium sur l'acide méthyl-m-coumarique.

Il se sépare de sa solution aqueuse sous forme d'une huile épaisse, qui se transforme peu à peu dans le vide en de longues aiguilles transparentes. Il fond à 51 degrés et se dissout aisément dans les dissolvants usuels (T. et L.).

IX. — ACIDE PARA-HYDROCOUMARIQUE.



FIG. 163.

SYN. — *Acide p-oxyphénylpropionique.*

Il a été obtenu par Hlasiwetz en soumettant l'acide p-coumarique à l'action de l'amalgame de sodium; par Buchanan et Glaser, en attaquant par l'acide nitreux l'acide p-amidohydrocinnamique.

Il a été rencontré dans l'urine de l'homme et dans certains liquides pleurétiques par Baumann; dans les produits de putréfaction de la tyrosine (Baumann), de la viande (H. et E. Salkowski); dans l'urine des chiens nourris de tyrosine (Blendermann).

Pour le préparer, on délaye dans 5 litres d'eau 6 grammes de tyrosine ou acide p-oxyphényl- $\alpha$ -amidopropionique, on ajoute un peu de pancréas en putréfaction et on abandonne le tout à lui-même pendant deux jours; à une température de 40 degrés. La tyrosine entre en dissolution et se transforme d'après l'équation suivante :



On réduit le liquide au dixième de son volume, on acidifie avec de l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther; on évapore, on reprend par l'eau, on préci-

pité les acides gras par l'acétate de plomb, et on enlève l'excès de réactif par l'hydrogène sulfuré (Baumann).

Il a été formé synthétiquement par Stöhr en prenant pour point de départ l'éther p-nitrocinnamique, qu'on réduit par la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique, ce qui donne l'acide p-amido-hydrocinnamique. Après vingt-quatre heures, on filtre, on neutralise par le carbonate sodique et on précipite par le chlorure de zinc. Il se précipite un sel double en lamelles solubles dans l'acide chlorhydrique, peu solubles à froid dans l'eau, assez solubles à chaud et dans l'alcool. On le dissout dans l'acide sulfurique étendu, on y ajoute une solution calculée d'azotite de sodium; en chauffant lentement, la combinaison diazoïque se décompose; on concentre et on épuise par l'éther; on purifie l'acide dans l'eau, en présence du noir lavé.

L'acide p-hydrocoumarique cristallise dans l'eau en petits prismes clinorhombiques, fusibles à 125 degrés (B. et G.), à 128-129 degrés (S.), peu solubles dans l'eau froide; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther; sa solution aqueuse, saturée à froid, se colore en bleu foncé par le perchlorure de fer (B. et G.); mais elle ne réduit pas la liqueur de Fehling; elle se comporte d'ailleurs comme la tyrosine vis-à-vis du réactif de Millon. Au contact du pancréas putréfié, il y a production de phénol, de p-crésol, d'acide p-oxyphénylacétique (Baumann); enfin, elle ne précipite pas par l'acétate de plomb. En passant à travers l'économie, l'acide p-hydrocoumarique se retrouve en grande partie dans les urines à l'état d'acide p-oxybenzoïque (Salkowski).

Le sel d'ammonium se dépose par concentration sous forme de cristaux radiés.

Le sel de baryum,  $C^{18}H^9BaO^6$ , est en mamelons cristallins, très solubles dans l'eau.

Le sel de zinc,  $C^{18}H^9ZnO^6 + H^3O^2$ , est en lamelles, solubles dans 130 parties d'eau, à la température ordinaire (B.).

Le sel de cuivre,  $C^{18}H^9CuO^6 + H^3O^2$ , est en prismes d'un vert foncé, peu solubles dans l'eau (B.).

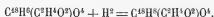
Le sel d'argent,  $C^{18}H^9AgO^6$ , est une poudre cristalline, assez soluble dans l'eau (B.).

#### *Acide hydrométhylparacoumarique.*

Équiv...  $C^{20}H^{12}O^6 = C^{18}H^8(C^2H^4O^2)O^4$ .

Atom...  $C^{10}H^{12}O^6 = CH^3O.C^6H^4.CH^3.CH^3.CO^2H$ .

Il a été préparé par Perkin en traitant par l'amalgame de sodium l'acide p-méthoxyphénylacrylique :



Eigel traite l'acide méthylnaringénique, en solution alcoolique, par un excès d'amalgame de sodium; on chasse l'alcool, on ajoute de l'eau, puis un excès

d'acide sulfurique, et on épuise par l'éther; le résidu éthéré est purifié par cristallisation dans l'eau.

L'acide hydrométhylparacoumarique ou hydrométhylnaringénique est en aiguilles pennées, fusibles à 101 degrés (Perkin), à 101°,5 (E.).

Le *sel de baryum* est cristallisé et répond à la formule :



Le *sel d'argent* cristallise en petites aiguilles (E.).

L'*ether méthylique*,  $C^2H^2[C^{18}H^8(C^2H^4O^2)O^4]$ , en atomes :



s'obtient en chauffant en tubes scellés à 140 degrés, pendant une heure, 3 parties d'acide libre avec 2 parties de potasse, 3,5 d'iodure méthylique et une petite quantité d'esprit de bois; on chauffe le produit de la réaction au bain-marie, on ajoute de l'eau et on épuise avec de l'éther; après un lavage à la soude étendue, l'éther abandonne à l'évaporation un liquide huileux qui distille à 265-270 degrés et qui, refroidi vers zéro, cristallise en aiguilles rayonnées, fusibles à 38 degrés (E.).

Qu'il soit préparé avec l'acide méthylparacoumarique ou avec l'acide méthylnaringénique, cet éther présente exactement les mêmes caractères, ce qui démontre l'identité des deux générateurs.

### Dérivés bromés et nitrés.

#### Acide dibromhydrocoumarique.

Équiv...  $C^{18}H^8Br^2O^6$ .

Atom...  $C^6H^2Br^2O^3$ .

L'addition de brome à une solution étendue d'acide libre dans le sulfure de carbone, jusqu'à ce qu'une coloration jaune persiste, donne lieu à un précipité d'acide dibromé, auquel Stöhr attribue le schéma suivant :



Il cristallise dans l'alcool en prismes incolores, fusibles à 107-108 degrés; l'eau le précipite en aiguilles de sa solution acétique. Il est d'ailleurs peu soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool, l'acide acétique glacial.

Le *sel d'ammonium*,  $C^{18}H^7(AzH^4)Br^2O^6$ , se forme lorsqu'on sature exactement avec de l'ammoniaque une solution alcoolique d'acide libre; il est en aiguilles

incolors, solubles dans l'eau, mais dont la solution aqueuse se décompose par concentration.

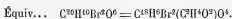
Le *sel d'argent*,  $C^{18}H^7AgBr^2O^6$ , est sous forme d'un précipité blanc, amorphe.

L'acide dibromé ( $\alpha\beta$ ) de Valentini a été obtenu à l'état d'éther méthylique, en atomes :



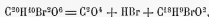
en ajoutant peu à peu du brome dans un soluté chloroformique de l'éther méthylique de l'acide méthyl-p-coumarique. Il cristallise en prismes fusibles à 118 degrés.

*Acide méthyl-p-hydrocoumarique bibromé.*



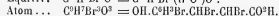
On dissout 1,1 partie d'acide méthyl-p-coumarique dans le chloroforme et on y ajoute une partie de brome dissous dans le même dissolvant; en chassant ce dernier dans un courant d'air, il reste des cristaux incolores, peu stables, fondant à 149 degrés lorsqu'on les chauffe rapidement, et seulement à 168 degrés, en se décomposant, lorsqu'on chauffe lentement.

Traité par la potasse alcoolique, l'acide dibromométhyl-p-coumarique fournit deux acides non étudiés; avec la potasse aqueuse, il se dépose du gaz carbonique de l'acide bromhydrique et il reste du bromoparavinylnisol,  $C^{18}H^9BrO^3$ :



corps qui cristallise en lamelles fusibles à 54°, 5.

*Acide tribromhydrocoumarique.*



Lorsqu'on chauffe au bain-marie l'acide paracoumarique sec, dissous dans l'acide acétique glacial, avec du brome, il paraît se former d'abord un acide dibromé peu stable; en opérant en présence d'un excès de brome, il se dépose par le refroidissement des cristaux jaunâtres, qu'on purifie par cristallisation dans l'acide acétique. On arrive au même résultat en faisant réagir le brome, en solution chloroformique, sur l'acide p-coumarique dissous dans l'éther.

Il est en cristaux incolores, fusibles à 187-188 degrés. La potasse alcoolique le transforme en un corps fusible à 108 degrés, le tribromo-p-éthylphénol, lequel fournit un dérivé acétylé qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 94 degrés.

*Acide tribromométhylparacoumarique.*Équiv...  $C^{20}H^9Br^3O^6 = C^{18}H^5Br^3(C^2H^4O^2)O^4$ .Atom...  $C^{10}H^9Br^3O^3 = CH^3O.C^6H^3Br.CHBr.CHBr.CO^2H$ .

Lorsqu'on broie l'acide méthylparacoumarique avec du chloroforme, de manière à faire une bouillie claire, et qu'on chauffe au bain-marie en ajoutant du brome en solution chloroformique, tant qu'il y a décoloration, il se dépose par le refroidissement un dérivé tribromé, qui est à la fois un produit d'addition et un produit de substitution. Il cristallise dans le chloroforme ou dans l'éther en aiguilles fusibles à 162 degrés, décomposables par l'eau et l'alcool. Chauffé avec de la potasse aqueuse à 20 pour 100, il fournit un dérivé acétylénique, le *bromoparacétylène-anisol*,  $C^{18}H^7BrO^3$ , en atomes :



corps qui cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 75 degrés, qui détone à chaud et qui donne avec le chlorure cuivreux ammoniacal une combinaison jaune verdâtre (E.).

*Acide nitrohydrocoumarique.*Équiv...  $C^{18}H^9AzO^{10} = C^{18}H^9(AzO^4)O^6$ .Atom...  $C^9H^9AzO^5 = OH.C^6H^3(AzO^2).C^2H^4.CO^2H$ .

FIG. 164.

La nitration de l'acide hydroparacoumarique par l'acide azotique, étendu du quart de son poids d'eau, fournit un dérivé mononitré, si on empêche toute élévation de température.

Il cristallise en aiguilles orangées, fusibles à 90°, 5, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, surtout à chaud. Ses sels sont d'un jaune rouge, tandis que ses éthers acides sont jaunes.

*L'éther méthylque*,  $C^2H^3(C^{18}H^9AzO^{10})$ , cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 64 degrés.

*L'éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{18}H^9AzO^{10})$ , est en prismes aplatis, fusibles à 38 degrés. Ces deux corps sont des acides-éthers, qui décomposent les carbonates (Stöhr).



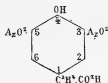
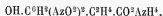
*Acide dinitro-p-hydrocoumarique.*Équiv...  $C^{18}H^8(AzO^4)^2O^6$ .Atom...  $C^9H^8Az^2O^7 = OH.C^6H^2(AzO^2)^2.C^3H^4.CO^2H$ .

FIG. 165.

Il se forme lorsqu'on ajoute 1 partie d'acide hydroparacoumarique dans 10 parties d'acide nitrique pur, d'une densité de 1,4; on précipite par l'eau et on fait cristalliser le précipité dans 100 parties d'eau bouillante (Stöhr).

Il se dépose dans l'eau sous forme de feuillets jaunes, ou en agrégations dentelées, rappelant les feuilles de fougère; il cristallise dans l'acide acétique en longs prismes aplatis, appartenant au type orthorhombique. Il fond à  $137^{\circ},5$ . Son pouvoir tinctorial est comparable à celui de l'acide picrique. Il est fort peu soluble dans l'eau froide, encore moins dans l'eau acidulée. Réduit par le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, il se convertit en acide diamidohydrocoumarique. Il forme des sels neutres et des acides, ces derniers décomposant les carbonates. Oxydé à l'état d'éther méthylique par le mélange chromique, il engendre de l'acide anisique dinitré.

Le sel d'ammonium,  $C^{18}H^7(AzH^4)(AzO^4)^2O^6$ , en atomes :



s'obtient en évaporant à sec la solution ammoniacale de l'acide, car le sel neutre, qui se précipite en flocons cristallins par l'addition d'ammoniaque à une solution alcoolique de l'acide, se transforme en sel acide par la dessiccation.

Il cristallise en aiguilles orangées, fondant à  $230$  degrés en se décomposant; il est très soluble dans l'eau.

Le sel de baryum est en aiguilles mamelonnées, jaune-orange.

Le sel de calcium est en beaux prismes orangés.

Le sel de plomb, préparé par double décomposition, se dépose en aiguilles microscopiques, d'un jaune-citron.

Le sel d'argent acide,  $C^{18}H^7Ag(AzO^4)^2O^6$ , obtenu en précipitant le sel d'ammonium acide par le nitrate d'argent, est en fines aiguilles orangées, solubles dans l'eau bouillante.

Le sel neutre,  $C^{18}H^6Ag^2(AzO^4)^2O^6$ , préparé en saturant l'acide libre par le carbonate d'argent, cristallise en aiguilles groupées sphériquement, plus foncées que celles du sel acide, moins solubles dans l'eau.

L'*éther méthylrique*,  $C^2H^2[C^{48}H^8(AzO^4)^2O^6]$ , se forme lorsqu'on traite le sel argentique par l'éther méthyliodhydrique, ou mieux au moyen de l'acide libre, de l'alcool méthylique et de l'acide chlorhydrique. Il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, peu solubles dans l'eau bouillante, fusibles à 87 degrés.

L'*éther diméthylrique*,  $C^2H^2[C^{20}H^{10}(AzO^4)^2O^6]$ , cristallise dans l'alcool aqueux en longues aiguilles, incolores et striées, fusibles à 53 degrés.

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4[C^{48}H^8(AzO^4)^2O^6]$ , est en tablettes hexagonales, d'un jaune-citron, fusibles à 74-75 degrés, décomposant les carbonates à la manière d'un acide monobasique.

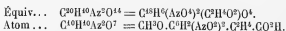
L'*éther éthylméthylrique*,  $C^4H^4[C^{20}H^{10}(AzO^4)^2O^6]$ , obtenu au moyen du précédent et de l'iodeure méthylique, cristallise dans l'alcool en aiguilles brillantes, fusibles à 71 degrés.

L'*éther méthyléthylrique*,  $C^2H^2[C^{22}H^{12}(AzO^4)^2O^6]$ , cristallise dans l'alcool aqueux en longues aiguilles incolores, fusibles à 36 degrés.

L'*éther diéthylrique*,  $C^4H^4[C^{22}H^{12}(AzO^4)^2O^6]$ , est en aiguilles aplaties, incolores, ou en lamelles fusibles à 49-50 degrés (S.).

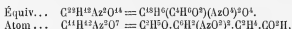
La saponification des éthers neutres par la potasse alcoolique produit des colorations bleues intenses. Pour les décomposer, sans entraîner la saponification des groupes phénoliques alkylés, il faut les traiter au bain-marie par un mélange à volumes égaux d'acide acétique, d'acide sulfurique et d'eau, ce qui fournit les deux dérivés ci-dessous.

#### *Acide dinitrométhylthidroparacoumarique.*



Aiguilles incolores, entre-croisées, caractéristiques, fort peu solubles à chaud dans l'eau, solubles dans l'alcool, fusibles à 124 degrés.

#### *Acide dinitroéthylthidrop-coumarique.*



Aiguilles incolores, aplaties, fusibles à 126 degrés, peu solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'alcool.

Les sels de ces acides-éthers sont généralement incolores. On les éthérifie en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur leurs solutions alcooliques; les alcalis les saponifient avec production d'acide dinitré; avec l'ammoniaque, vers 200 degrés, on obtient l'acide dinitro-p-amidohydrocinnanique, qui cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 194 degrés, déflamant à une température plus élevée.

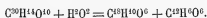
## X. — ACIDE PHLORÉTIQUE.

Équiv...  $C^{18}H^{10}O^6 = C^{18}H^8(H^2O^2)O^4$ .Atom...  $C^9H^{10}O^3 = OH.C^6H^4.CH(CO^2H).CH^3$ .

FIG. 166.

SYN. — *Acide ortho-oxyhydratropique* (?).

L'acide phlorétique a été découvert en 1855 par Hlasiwetz, en faisant réagir à chaud une lessive de potasse caustique sur la phlorétine ou phloroglucine phlorétique :



On dissout la phlorétine dans la potasse d'une densité de 1,25, soit 4 grammes pour 200 centimètres cubes de solution alcaline ; on fait bouillir et on évapore en consistance de sirop épais ; on reprend par l'eau, on sursature par un courant de gaz carbonique, on évapore et on reprend le résidu par l'alcool bouillant ; celui-ci, additionné d'éther, laisse déposer le phlorétate potassique sous forme d'un liquide oléagineux, qu'on sépare par décantation. On le dissout dans l'eau et on décompose par l'acide chlorhydrique le soluté sirupeux. On exprime les cristaux et on les purifie par cristallisation dans l'eau (II.).

H. Schiff recommande de faire bouillir pendant trois heures, au réfrigérant ascendant, 20 grammes de phlorétine avec 150 centimètres cubes d'une lessive de potasse ayant 1,20 pour densité. Après refroidissement, on neutralise exactement par l'acide sulfurique, on ajoute un très léger excès de bicarbonate sodique, puis on agite avec l'éther pour enlever la phloroglucine. Le liquide étant sursaturé par l'acide sulfurique, l'éther enlève alors l'acide phloroglucique, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau.

Pour l'avoir tout à fait blanc et pur, on ajoute peu à peu du sulfure de carbone dans sa solution sulfocarbonique, ce qui précipite les impuretés.

Il cristallise dans l'éther en prismes monocliniques, fusibles à 129 degrés, insolubles dans le sulfure de carbone, assez solubles dans l'eau, très solubles dans l'éther ; l'alcool, par une évaporation lente, l'abandonne en beaux cristaux. La solution aqueuse se colore en vert par le perchlorure de fer ; additionnée d'ammoniaque, elle réduit à chaud le nitrate d'argent, et se colore peu à peu en rouge au contact de l'air.

Chauffé graduellement, il émet des vapeurs suffocantes, puis brûle en laissant un peu de charbon. Il donne avec les halogènes des produits de substitution ;

avec l'anhydride sulfurique, de l'acide sulfo-phlorétique,  $C^{18}H^{10}O^6S^2O^6$ ; avec l'acide nitrique concentré, un dérivé dinitré; avec le chlorure d'acétyle, de l'acide acétylphlorétique, etc.

Chauffé au rouge avec de la baryte, il se dédouble en gaz carbonique et o-éthylphénol,  $C^{12}H^5(C^4H^5)O^2$  :



Il y a en même temps production d'un peu de phénol (Oliveri).

D'après cela, le phlorétol de Hlasiwetz n'est autre chose que l'éthylphénol obtenu par Guida et Möhr avec la nitroéthylbenzine, par Beilstein et Kuhlberg avec l'acide éthylbenzine-sulfonique. D'après Barth, fondu avec 5 à 6 parties de potasse caustique, il se dédouble en acides acétique et p-oxybenzoïque; même réaction avec 8 à 10 parties de soude, et production de phénol, si on prolonge la réaction (Barth et Schreder). Cette dernière réaction, qui ne se rapporte pas avec celle que donne la baryte, semblerait faire de l'acide phlorétique un dérivé *para*.

#### PHLORÉTATES.

L'acide phlorétique se comporte comme un acide monobasique: il décompose les carbonates pour donner des sels cristallisables; ceux-ci, chauffés graduellement, se décomposent en dégageant une odeur phénolique. Ils ont été étudiés par Hlasiwetz.

Le *sel de potassium*,  $C^{18}H^9KO^6 + nAq$ , se prépare au moyen de l'acide libre et du carbonate de potassium; il possède une saveur brûlante, s'effleurit à l'air et perd à 100 degrés son eau de cristallisation. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa solution aqueuse et alcaline, exposée à l'air, se colore lentement en brun; sa solution alcoolique fournit à l'évaporation spontanée des feuilletts cristallins, rayonnés, incolores, parfois des prismes volumineux.

Le *sel sodique* se prépare comme le précédent et présente des caractères analogues. Une solution très concentrée se colore légèrement en rouge à l'air et fournit des prismes rayonnés, efflorescents.

Le *sel de baryum*,  $C^{18}H^9BaO^6$  (à 100 degrés), est en grands prismes, aplatis, transparents, devenant opaques à 100 degrés.

Le *sel neutre*,  $C^{18}H^8Ba^2O^6 + 2H^2O^2$ , s'obtient en précipitant par de l'eau de baryte très concentrée une solution bouillante du sel précédent. Il cristallise dans l'eau en mamelons à réaction alcaline, perd son eau de cristallisation à 160 degrés; il est ramené à l'état de sel acide par le gaz carbonique.

Le *sel de calcium neutre* se forme lorsqu'on ajoute, jusqu'à réaction alcaline, une solution sucrée de chaux dans de l'acide phlorétique tenant de la chaux en dissolution. Il cristallise dans le vide en petites feuilles blanches, à réaction alcaline, décomposables par l'acide carbonique.

Le *sel de magnésium*, qui est en cristaux incolores, rappelant la wavellite,

s'obtient directement au moyen de l'acide libre et du carbonate de magnésium.

Le *sel mercurieux*, préparé avec le nitrate mercurieux, est en aiguilles cristallines. Avec le nitrate mercurique, il se fait un précipité cristallin, composé de tables transparentes.

Le *sel de plomb neutre*,  $C^{48}H^8Pb^3O^6$  (à 120 degrés), se prépare en saturant l'acide libre par du carbonate de plomb et ajoutant à la solution chaude et filtrée de l'acétate basique de plomb; on filtre immédiatement et on lave le précipité volumineux qui se produit. Ce sel se décompose peu à peu par des lavages prolongés.

Le *sel basique*,  $C^{48}H^8Pb^3O^6PbO + H^2O^2$ , ou un sel approchant de cette formule, prend naissance lorsqu'on ajoute à froid de l'acétate basique de plomb dans une solution d'acide phlorétique saturée par le carbonate de plomb.

Le *sel de cuivre*,  $C^{48}H^8CuO^6$  (à 100 degrés), préparé comme le salicylate correspondant, est en beaux prismes vert-émeraude, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, solubles dans l'éther. Sa solution éthérée abandonne à l'ébullition des paillettes bleues, ayant à 120 degrés pour composition :



Le *sel de zinc* semble se produire, sous forme de précipité insoluble, lorsqu'on fait bouillir l'acide libre avec un excès de carbonate de zinc, auquel il reste mélangé, tandis que le sel acide entre en dissolution. Ce dernier cristallise immédiatement d'une solution bouillante en prismes aplatis, ou en petites lames veloutées rappelant la cholestérine, fort peu solubles, inaltérables à l'air.

Le *sel d'argent*,  $C^{48}H^8AgO^6$ , qu'on prépare avec le sel sodique et le nitrate d'argent, est une bouillie cristalline, qu'on filtre à l'abri de la lumière, et qu'on lave à l'eau froide. Il est alors en petites aiguilles d'un blanc éclatant, noircissant à la lumière, très solubles dans l'ammoniaque et l'acide acétique.

Le *phlorétate d'urée* se prépare au moyen d'une dissolution de 1 partie d'acide et de 3 parties d'urée. Ce corps, qui a pour formule :



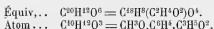
est en cristaux plumeux, ou en larges feuillets brillants, cristallins (Hl.).

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{48}H^{10}O^6)$ , en atomes :



est un liquide incolore, visqueux, à odeur faible, à saveur irritante, bouillant à 265 degrés (Hl.); il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. On l'obtient en chauffant à 100 degrés le sel argentique avec l'iodure d'éthyle.

L'*éther isoamylique*,  $C^{40}H^{40}(C^{48}H^{10}O^6)$ , est un liquide assez fluide, bouillant vers 290 degrés, donnant avec l'acide nitrique un dérivé nitré, cristallin.

*Acide méthylphlorétique.*

On le prépare en dissolvant une molécule d'acide phlorétique dans l'esprit de bois et en ajoutant deux molécules de potasse caustique dissoute dans le même dissolvant. On évapore au bain-marie et on chauffe le résidu dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, avec de l'alcool méthylique qu'on fait tomber par un entonnoir à robinet, avant d'ajouter trois molécules d'iodure de méthyle. On achève la réaction au bain-marie, ce qui fournit un mélange de méthylphlorétate de potassium et de méthylphlorétate de méthyle. On chasse l'esprit de bois, on reprend par l'eau et on agite avec de l'éther, qui s'empare de l'éther méthylique. La solution aqueuse, privée à l'ébullition de l'éther dissous, donne avec l'acide chlorhydrique un précipité d'acide méthylphlorétique.

Purifié par distillation avec la vapeur d'eau, l'éther méthylique :



est sous forme d'un liquide épais, qui se fige peu à peu en grandes tables brillantes, fusibles à 38 degrés ; il possède une odeur agréable et bout vers 278 degrés. Saponifié par la potasse aqueuse bouillante, l'eau précipite l'acide méthylphlorétique, qu'on purifie par une cristallisation dans l'alcool bouillant.

L'acide cristallise en grands prismes aciculaires, très brillants, sublimables déjà à 100 degrés, fusibles à 103°,4. Il est fort peu soluble dans l'eau, car il exige environ 900 parties d'eau à 25 degrés pour se dissoudre ; il est plus soluble dans l'eau bouillante, très facilement dans l'alcool et dans l'éther ; sa solution aqueuse n'est pas colorée par le perchlorure de fer.

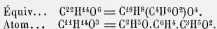
C'est un acide monobasique qui donne avec les bases des sels bien cristallisés.

Le *sel de potassium* cristallise en aiguilles groupées sphériquement.

Le *sel de baryum* est en larges lamelles incolores (Körner et Corbetta), il a pour formule :



Lorsqu'on introduit 10 parties d'acide méthylphlorétique dans un mélange formé de 36 parties de bichromate de potassium, 64 parties d'acide sulfurique dissous dans 72 parties d'eau, il se manifeste une réaction énergique, le liquide mousse, dégage beaucoup de gaz carbonique, et répand l'odeur de l'aldéhyde anisique. En filtrant et en faisant cristalliser le résidu dans une grande quantité d'eau, il se dépose de l'acide anisique (acide méthyl-p-oxybenzoïque), fusible à 175 degrés. Avec une plus faible proportion du mélange chromique, il se fait beaucoup d'aldéhyde anisique, facilement isolable (C. et K.).

*Acide éthylphlorétique.*

Lorsqu'on remplace dans la réaction précédente l'alcool et l'iodure méthyliques par l'alcool éthylique et l'iodure d'éthyle, on obtient un mélange d'éther éthylphlorétique et d'éthylphlorétate de potassium; en opérant avec le bromure d'éthyle, on n'obtient que le dernier sel.

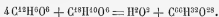
L'acide éthylphlorétique cristallise dans l'eau en écailles blanches, très brillantes, rappelant la cholestérine. Il fond à 106°,5 et se sublime déjà au-dessous de 100 degrés; sa solution aqueuse n'est pas colorée par le perchlorure de fer.

Oxydé par le mélange chromique, il fournit de l'acide éthylparaoxybenzoïque, fusible à 195 degrés.

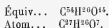
Körner et Corbetta concluent de leurs expériences que l'acide phlorétique est un dérivé *para*.

*Phloroglucide.*

Obteuu par Hlasiwetz en chauffant à 170-180 degrés l'acide phlorétique avec la phloroglucine :



Petits cristaux peu solubles dans l'eau, donnant avec le chlorure ferrique une coloration violette.

*Triphlorétide.*

Cet anhydride a été préparé par H. Schiff en dissolvant l'acide phlorétique vers 60 degrés dans l'oxychlorure de phosphore, ce qui donne lieu à un dégagement d'acide chlorhydrique :



Après une heure, le tout se prend en une masse blanche, qu'on lave à l'eau et à l'alcool bouillant et qu'on fait cristalliser dans l'acide acétique glacial, son seul dissolvant.

Le triphlorétide cristallise en fines aiguilles, incolores, que la potasse convertit de nouveau en acide phlorétique, et qui ne possèdent pas les caractères d'un tanin.

### Dérivés de l'acide phlorétique.

#### ACIDE DIBROMOPHLORÉTIQUE.



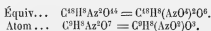
Lorsqu'on ajoute goutte à goutte du brome sur de l'acide phlorétique pulvérisé, aussi longtemps qu'il se dégage de l'acide bromhydrique, la masse, d'abord pâteuse, finit par se solidifier. On laisse évaporer l'excès de brome, on lave à plusieurs reprises avec de l'eau, on dessèche sur la chaux et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool. On dissout les cristaux à chaud dans l'ammoniaque étendue, on précipite par l'acide chlorhydrique, et on fait cristalliser le précipité dans l'alcool.

Ce dérivé dibromé est en prismes très durs, incolores, fusibles, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, insolubles dans l'eau. Il fond dans une atmosphère de chlore, dégage de l'acide chlorhydrique et donne finalement un corps cristallin, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le sel d'ammonium,  $\text{C}^{18}\text{H}^7\text{Br}^2(\text{AzH}^4)\text{O}^6$ , se prépare en saturant l'acide libre par l'ammoniaque chaude. Par le refroidissement, il se dépose sous forme de petites aiguilles incolores, perdant de l'ammoniaque à une douce chaleur.

Le sel de baryum,  $\text{C}^{18}\text{H}^7\text{Br}^2\text{BaO}^6$  (à 120 degrés), s'obtient en précipitant une solution du sel précédent par le chlorure de baryum. Il cristallise en aiguilles prismatiques (Hl.).

#### ACIDES DINITROPHLORÉTIQUES.



Il existe sous deux formes isomériques, qu'on obtient au moyen de l'acide azotique.

#### 1° Acide- $\alpha$ .

Il prend naissance lorsqu'on verse de l'acide azotique de concentration moyenne et refroidi sur de l'acide phlorétique pulvérulent, en ayant soin de faire cette addition peu à peu. On fait égoutter les cristaux, on les lave et on les purifie par cristallisation.

Il cristallise en prismes jaune-citron clair, à saveur d'abord faible, puis



légèrement amère, ne perdant pas de leur poids à 100 degrés, colorant les matières organiques à la manière de l'acide picrique. Chauffé sur une lame de platine, il fond, brûle avec une flamme fuligineuse, sans détoner; chauffé dans un tube, il répand des vapeurs jaunes et fournit à la distillation un liquide huileux. La solution ammoniacale, traitée par l'hydrogène sulfuré, laisse déposer du soufre; le liquide rouge foncé laisse à l'évaporation un résidu qui, additionné d'acide chlorhydrique, après filtration, fournit des cristaux colorés, solubles dans l'eau bouillante, sans doute un chlorhydrate diamidophlorétique.

Il est peu soluble dans l'eau froide, qu'il colore en jaune, très soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool, ainsi que dans les alcalis qui se colorent en rouge. Il joue le rôle d'un acide bibasique.

Ses sels s'obtiennent en saturant l'acide par les carbonates ou par double décomposition. Ils détonent par la chaleur.

Le sel ammoniacal donne, avec les chlorures de baryum et de calcium, des précipités cristallins.

Le sel de potassium,  $C^{18}H^6K^2(AzO^4)^2O^6 + nAq$ , cristallise dans l'alcool faible en prismes rouge orangé foncé. Effleuri, il est d'un rouge vif, peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'alcool ordinaire.

Le sel d'argent est rouge, d'abord amorphe, puis cristallin.

Le sel ammoniacal donne les réactions suivantes :

Acétate de zinc : précipité amorphe, d'un beau jaune.

Protochlorure d'étain : précipité jaune, avec décoloration du soluté.

Acétate de plomb : précipité rouge intense.

Perchlorure de fer : précipité floconneux, brun clair.

Sublimé : précipité amorphe, jaune de chrome, devenant cristallin, soluble dans un excès de réactif.

## 2° Acide-β.

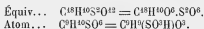
Lorsqu'on ajoute goutte à goutte de l'acide nitrique dans une solution chaude d'acide phlorétique, il se dégage des vapeurs rutilantes, il se dépose des gouttelettes jaunes, qu'on dissout en présence d'un peu d'acide azotique; au bout de quelque temps, le liquide se remplit de cristaux jaunes.

Il est sous forme de petites feuilles ou d'écailles très brillantes, d'un jaune doré foncé. Il présente une solubilité analogue à celle de son isomère. Ses sels s'obtiennent en saturant l'acide libre par les carbonates.

Le sel d'ammonium,  $C^{18}H^6(AzH^4)^2(AzO^4)^2O^6$ , cristallise en aiguilles d'un jaune foncé lorsqu'on évapore dans le vide la solution ammoniacale de l'acide. Il donne avec les réactifs les réactions suivantes : il précipite l'acétate de zinc et celui de plomb en rouge, le sulfate de cuivre en jaune, le protochlorure en jaune rougeâtre. La plupart de ces précipités deviennent cristallins par le repos. Il ne se forme pas de précipité avec les chlorures de baryum et de calcium.

Le sel de baryum,  $C^{18}H^6Ba^2(AzO^4)^2O^6$  (à 120 degrés), est en aiguilles jaune orangé, agglomérées, devenant rouges à 120 degrés. Il est plus soluble dans l'eau que son isomère.

## ACIDE SULFOPHLORÉTIQUE.



Obtenu par Nachbauer en soumettant l'acide phlorétique à l'action de l'anhydride sulfurique.

Il est sous forme d'un sirop très acide, difficilement cristallisable, très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il joue le rôle d'un acide bibasique.

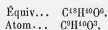
Le sel sodique,  $C^{18}H^8Na^2S^2O^{12} + Aq$ , est en croûtes cristallines, dures, perdant leur eau de cristallisation à 200 degrés, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le sel de baryum,  $C^{18}H^8Ba^2S^2O^{12} + 3H^2O^2$ , est en cristaux durs, assez bien développés, paraissant appartenir au système rhomboïdal. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, perd son eau de cristallisation à 160 degrés.

Le sel de calcium,  $C^{18}H^8Ca^2S^2O^{12} + 4H^2O^2$ , est une masse cristalline, perdant son eau de cristallisation à 170 degrés.

Le sel de magnésium,  $C^{18}H^8Mg^2S^2O^{12} + 5H^2O^2$ , est sous forme d'une matière gommeuse, dure et pulvérisable.

## XI. — ACIDE ISOPHLORÉTIQUE.



La théorie fait prévoir l'existence de trois acides phlorétiques isomériques, les acides *ortho*, *méta* et *para*.

Suivant Rochleder, les feuilles du pommier renferment un principe cristallisable, isomérique avec la phloridzine, l'*isophloridzine*, que l'acide sulfurique étendu dédouble facilement en glucose et en isophlorétine.

Celle-ci, à son tour, traitée par une lessive chaude et très concentrée de potasse, se dédouble en phloroglucine et en acide isophlorétique.

La masse cristalline, qui se dépose par le refroidissement, est reprise par l'acide sulfurique étendu, puis agitée avec l'éther. A l'évaporation, il reste un résidu cristallin qu'on dissout dans l'eau et qu'on traite par l'acétate neutre de plomb pour se débarrasser d'une matière brune; on enlève l'excès de réactif par l'hydrogène sulfuré, on fait bouillir, et la dissolution claire, saturée par le bicarbonate sodique, est épuisée par l'éther, qui s'empare de la phloroglucine; on acidule alors avec de l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther, qui dissout l'acide organique.

Suivant Rochleder, il se distingue de l'acide phlorétique ordinaire en ce qu'il n'est pas coloré par le chlorure ferrique; de l'acide mélilotique, en ce qu'il est inodore; de l'acide hydroparacoumarique, en ce qu'il ne réduit pas les solutions alcalines de cuivre. Il fond comme l'acide phlorétique à 129 degrés et n'est pas précipité par l'acétate de plomb.

Le sel de baryum,  $C^{18}H^9BaO^6$  (à 100 degrés), cristallise aisément dans l'alcool, mais à l'état anhydre (R.).

Trinius a obtenu un acide phlorétique, qu'il considère comme un dérivé *para*, l'acide *p-hydroxyhydratropique*, en attaquant à une douce chaleur le chlorydrate *p*-amidohydratropique par la moitié de son poids d'azotite de potassium dissous dans beaucoup d'eau; lorsque le dégagement a cessé, on fait bouillir et on filtre. Agitée avec de l'éther, la solution aqueuse cède un acide qu'on purifie par cristallisation dans l'eau.

Cet acide, qui cristallise en aiguilles, fond à 129 degrés et se comporte comme celui de Rochleder, c'est-à-dire ne donne aucune coloration avec le chlorure ferrique.

#### IV

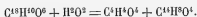
#### ACIDES $C^{18}H^{10}O^6$ NON CLASSÉS.

##### I. — ACIDE ALORCINIQUE.

Équiv...  $C^{18}H^{10}O^6 + H^2O^2$ .

Atom...  $C^9H^{10}O^3 + H^2O$ .

Hlasiwetz a démontré que l'aloès, traité par la potasse en fusion, fournit de l'orcine et de l'acide *p*-oxybenzoïque. En 1871, Weselsky a trouvé dans les eaux mères un acide cristallisable en aiguilles cassantes, ressemblant à l'acide gallique, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, répondant à la formule ci-dessus. Il lui a donné le nom d'*acide alorcinique*, la potasse fondante le dédoublant en orcine et acide acétique :



Pour le préparer, on fond 1 kilogramme d'aloès socotrin avec trois fois son poids de soude caustique, dans une bassine de tôle; on dissout le produit dans l'eau, on acidule avec l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther. A la distillation, ce dernier abandonne des cristaux d'acide *p*-oxybenzoïque, et il reste un liquide sirupeux contenant de l'orcine, les acides *p*-oxybenzoïque, acétique et alorcinique, ainsi que des produits colorés. On reprend par l'eau, on précipite les matières colorantes par l'acétate de plomb, on enlève l'excès de réactif par l'hydrogène sulfuré, et on neutralise la liqueur filtrée par le carbonate de baryum, puis on agite avec l'éther pour enlever l'orcine. La solution barytique, acidulée par l'acide sulfurique, cède alors à l'éther les acides *p*-oxybenzoïque et alorcinique; à l'évaporation, le premier acide se dépose en presque totalité,

tandis que le résidu sirupeux, fortement acétique, finit par se perdre en une masse grumeleuse, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau. Soumis à la distillation sèche, les cristaux fournissent l'anhydride alorcinique, qu'il suffit de faire bouillir assez longtemps avec de l'eau pour reproduire le générateur.

L'acide alorcinique retient une molécule d'eau, qu'il perd à 100 degrés. Il est en longues aiguilles, fusibles à 97 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et dans l'éther; sa solution aqueuse n'est pas colorée par le chlorure ferrique; ses solutions alcalines se colorent à l'air en rouge-cerise, tandis que les hypochlorites alcalins donnent une coloration pourpre. Il réduit à chaud le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling. Il ne précipite pas l'acétate neutre de plomb, mais donne avec le sous-acétate un précipité qui rougit à l'air. Fondu avec la potasse caustique, il se dédouble nettement en orcine et en acide acétique.

Le sel de baryum,  $C^{18}H^9BaO^6 + 3H^2O^2$ , est en fines aiguilles, groupées en mamelons, rougissant à 100 degrés. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Le sel de calcium,  $C^{18}H^9CaO^6$ , est en aiguilles isolées, très solubles.

Le sel de cuivre,  $C^{18}H^9CuO^6 + 2H^2O^2$ , est sous forme de cristaux vert-émeraude, très peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool éthéré (W.).

#### *Anhydride alorcinique.*

Équiv...  $C^{18}H^8O^4$ .

Atom...  $C^9H^8O^2$ .

Il est en cristaux fusibles à 138 degrés, sublimables en lamelles entre deux verres de montre. Il se dissout lentement dans l'eau bouillante pour reproduire son générateur, plus rapidement en présence des carbonates alcalins.

#### *Acide acétylaleurcinique.*

Équiv...  $C^{22}H^{12}O^8 + H^2O^2 = C^4H^2O^2(C^{18}H^{10}O^6) + H^2O^2$ .

Atom...  $C^{11}H^{12}O^4 + H^2O = C^9H^9(C^2H^3O)O^3 + H^2O$ .

Il est à peine soluble dans l'eau, même bouillante, très soluble dans l'alcool et dans l'éther; à la distillation, il se dédouble en acide acétique et en anhydride alorcinique (W.), en commençant à fondre vers 125 degrés. Il perd à 100 degrés son eau de cristallisation.

## II. — ACIDE USNÉTIQUE.

Équiv...  $C^{18}H^{10}O^6$ .

Atom...  $C^9H^{10}O^3$ .

Il a été rencontré par O. Hesse dans un lichen, *Usnea barbata*, en compagnie de l'acide carbonusnique.

On traite le lichen par l'alcool, on précipite les teintures par l'acide chlorhydrique, et on emploie la liqueur filtrée, neutralisée par la chaux, pour continuer à épuiser le lichen. Après trois traitements, l'acide usnétique reste dans les eaux mères alcooliques. On le purifie par cristallisation dans l'alcool faible bouillant.

Il cristallise dans l'alcool en prismes aplatis, fusibles à 172 degrés. Il est insoluble dans la ligroïne, peu soluble dans le chloroforme, soluble dans l'alcool et dans l'éther; sa solution alcoolique, qui est légèrement acide, est colorée en bleu-violet par le chlorure ferrique; sa solution alcaline ne donne aucune coloration avec le chlorure de chaux (Hesse).

## BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES  $C^{18}H^{10}O^6$ .

- BAEYER. — Dérivés phénoliques. *Soc. chim.*, XXXV, 330.  
 BAEYER et DREWSSEN. — Action de l'aldéhyde benzoïque orthonitré sur l'aldéhyde ordinaire. *Soc. chim.*, XLII, 382.  
 BAEYER et TÖNNIES. — Sur l'acide furfurangélique et le furfurobutylène. *Soc. chim.*, XXX, 79.  
 BARTH et HERZIG. — Acide mésitylène-disulfonique. *Soc. chim.*, XXXVI, 476.  
 BARTH et SCHREDER. — Action de la soude en fusion sur l'acide phlorétique. *Soc. chim.*, XXXIV, 177.  
 BASLER. — Sur les produits de substitution des  $\beta$ -lactones aromatiques et sur les dérivés de l'acide cuminique. *Soc. chim.*, XLII, 283.  
 BAUMANN. — Formation de l'acide hydro-p-coumarique dans la putréfaction de la tyrosine. *Soc. chim.*, XXXIII, 444.  
 BEILSTEIN et KUHLEBERG. — Recherches sur l'acide cinnamique: acide  $\beta$ -nitrophénylchlorolactique. *Soc. chim.*, XVII, 327.  
 BODENBENDER et ZWINGER. — Sur la coumarine du mélilot: acide mélilotique. *Soc. chim.*, L, 145.  
 BÖTTINGER. — Introduction d'hydrocarbures aromatiques dans les acides acétoniques et les aldéhydes de la série grasse. *Soc. chim.*, XXXVI, 365.  
 BRAUNSTEIN. — Acide hydro-m-coumarique. *Deuts. Chem. Gesells.*, XV, 2051.  
 CLAUS et KROSEBERG. — Sur les acides p-crésylglyoxyliques, p-crésyloxyacétique et p-crésylacétique. *Soc. chim.*, XLIX, 280.  
 CONRAD. — Synthèse des acides cinnamique et phényllactique. *Soc. chim.*, XXXVI, 400.  
 CORNETTA et KÖRNER. — Sur quelques dérivés et sur la constitution de l'acide phlorétique. *Soc. chim.*, XXIV, 307.  
 EIGEL. — Recherches sur l'acide paracoumarique. *Soc. chim.*, XLIX, 793.  
 EINHORN. — Dérivés de l'acide ortho nitrocinnamique: acide o-nitro-phényl- $\beta$ -lactique. *Soc. chim.*, XLII, 386.  
 — Sur l'oxydihydrocarboxystyryle: acide o-nitrophényllactique. *Soc. chim.*, XLV, 207.  
 — Condensation de l'aldéhyde o-nitrocinnamique avec l'aldéhyde ordinaire. *Soc. chim.*, XLV, 213.  
 ERLÉNMEYER. — Sur les acides phényllactiques. *Soc. chim.*, XXXIV, 579.  
 — Acides phénylbromolactiques. *Soc. chim.*, XXXIV, 580.  
 ERLÉNMEYER et LIPP. — Synthèse de la tyrosine et dérivés de l'acide cinnamique: acide hydroxyphényllactique. *Soc. chim.*, XLII, 394.  
 ERLÉNMEYER et ROSENHEK. — Sur l'acide phényl-iodo-hydracrylique. *Soc. chim.*, XLVII, 788.  
 FITTIG. — Constitution de l'acide mélilotique. *Soc. chim.*, XII, 65.  
 FITTIG et HOOGWERFF. — Dérivés du mésitylène: acide o-oxymésitylénique. *Soc. chim.*, XII, 303.  
 FITTIG et WURSTER. — Acide atrolactique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXCIV, 153.  
 FRIEDLÄNDER et MAHL. — Acide dinitrocinnamique: acide p-nitro-phénylnitrolactique. *Soc. chim.*, XLI, 466.  
 GABRIEL. — Anhydride acétophénone-hydroxycarbonique. *Deuts. Chem. Gesells.*, XX, 2500.  
 GABRIEL et MICHAEL. — Action des agents déshydratants sur les acides anhydres. *Soc. chim.*, XXXI, 318.

- GLASER. — Recherches sur les dérivés de l'acide cinnamique : acides phényllactique et phénylbromolactique. *Soc. chim.*, VIII, 113.  
 — Dérivés cinnamiques. *Soc. chim.*, X, 137.
- GLASER et BUCHANAN. — Synthèse de l'acide hydroparacoumarique. *Soc. chim.*, XIII, 77.
- GUNTER. — Acides bromo et oxyacryliques. *Soc. chim.*, XLIV, 369.
- HESSE. — Recherches sur les lichens : acide usnétique. *Soc. chim.*, XXX, 89.
- HLASIWEZ. — Acide phlorétique. *Jahresb. der Chem.*, 700, 1855; *Ann. chim. et phys.* [3], LII, 335.
- HOCHSTETTER. — Sur l'acide méliotique et son anhydride. *Soc. chim.*, XLV, 343.
- JACOBSEN. — Sur les acides mésitylène-sulfoniques et sur un second acide mésitylénique. *Soc. chim.*, XXXIII, 30.
- Constitution de l'acide oxymésitylénique. *Soc. chim.*, XXXIII, 225.
- KAST. — Acides atrolactique, phényllactique, atroglycérique. *Soc. chim.*, XXXVI, 405.
- KINNICUTT et PALMER. — Acide  $\beta$ -phényltribromopropionique. *Soc. chim.*, LII, 354.
- KÖHLER et TIEMANN. — Sur les amido-acides, dérivés de l'aldéhyde anisique et du méthylbenzoyle. *Soc. chim.*, XXXVII, 359.
- KRAUT. — Recherches sur l'atropine. *Soc. chim.*, I, 199; IV, 222; X, 420; XI, 491, 492.
- LADENBURG. — Recherches sur l'atropine. Dérivé de déshydratation de l'acide tropique. *Soc. chim.*, XXXIII, 384.
- LIPP. — Acides o- et p-nitrophénylglyoxyacryliques. *Soc. chim.*, XLVIII, 179.
- LOSSEN. — Recherches sur l'atropine. *Soc. chim.*, III, 215.
- LUDWIG et TIEMANN. — Aldéhydes méthoxybenzoïques et dérivés : acide m-hydrocoumarique. *Soc. chim.*, XXXIX, 335.
- MERLING. — Sur les produits d'addition de l'acide atropique. *Soc. chim.*, XXXVII, 520.
- MORGAN. — Sur quelques dérivés de l'acide o-nitrocinnamique. *Soc. chim.*, XLIII, 334.
- OLIVERI. — Dérivés du p-xylénol : acide diméthoxybenzoïque. *Soc. chim.*, XXXIX, 162.  
 — Sur la nature du phlorol. *Soc. chim.*, LII, 84.  
 — Essai de synthèse de l'acide phlorétique au moyen de l'anisylméthylacétone. *Soc. chim.*, LII, 85.
- PERKIN (W.-H.). — Dérivés bromés de l'acide méliotique. *Journ. of the chim. Soc. of London*, t. XXXIX, 417.
- PIPPSON. — Sur le méliotol. *Soc. chim.*, XXXI, 458.
- PLÜGEL. — Sur l'acide phénylglycidique ou phénylglyoxyacrylique. *Soc. chim.*, XLII, 605.
- PRAUSNITZ. — Sur le  $\beta$ -lactone de l'acide m-nitrophényllactique. *Soc. chim.*, XLIII, 480.  
 — Acide nitro- $\beta$ -phényllactique. *Soc. chim.*, XLIII, 481.
- REUTER. — Pseudocumol : sa constitution et ses dérivés. *Soc. chim.*, XXXI, 454.
- ROCHLEDER. — Sur l'isophloridzine : acide isophlorétique. *Soc. chim.*, XI, 504.
- SCHIFF (H.). — Action de l'oxychlorure de phosphore sur l'acide phlorétique. *Soc. chim.*, XX, 464.  
 — Sur quelques dérivés de la phlorétine. *Soc. chim.*, XLII, 563.
- SCLOCUN. — Acides phénylangélique, phénylméthylacrylique et acétylphényllactique. *Soc. chim.*, XLV, 376.
- SPIEGEL. — Synthèse de l'acide atrolactique. *Soc. chim.*, XXXVI, 355.  
 — Synthèse de l'acide tropique. *Soc. chim.*, XXXVII, 44.
- STÖHN. — Préparation de l'acide hydro-paracoumarique. *Soc. chim.*, XLIV, 82.
- TÜNNES. — Transformation de l'acide furfurangélique en acide azélaïque. *Soc. chim.*, XXXIII, 128.
- TRINIES. — Sur les dérivés de l'acide hydratropique et sur la formation artificielle de l'acide phlorétique. *Soc. chim.*, XLV, 726.
- WESELSKY. — Sur un nouvel acide dérivé de l'aloes, l'acide alorcinique. *Soc. chim.*, XX, 404; XVII, 421.
- WROBLEWSKI. — Sur le xénol ou xylénol : acide xylétique. *Soc. chim.*, X, 286.
- ZWENGER. — Sur l'acide méliotique et sur sa formation artificielle à l'aide de la coumarine. *Soc. chim.*, IX, 127.  
 — Sur la coumarine, l'acide hydrocoumarique et l'hydrocoumarine. *Soc. chim.*, XIV, 451.

## IV

ACIDES  $C^{20}H^{12}O^6$ .

## I

## ACIDES-ALCOOLS.

## I. — ACIDE PARA-OXYPROPYLBENZOÏQUE.

Équiv...  $C^{20}H^{12}O^6 = C^{14}H^3(C^6H^7)(H^2O^2)O^4$ .  
 Atom...  $C^{20}H^{12}O^6 = (CH^2)^2.C(OH).C^6H^4.CO^2H$ .



FIG. 167.

Il a été trouvé par R. Meyer en étudiant l'acide du permanganate de potassium, en solution alcaline, sur l'acide cuminique; il se forme en même temps un peu d'acide téréphtalique. Il en est de même lorsqu'on oxyde le cymène dans ces conditions (Bladin et Widmann).

L'oxydation de l'acide cuminique se fait en ajoutant une solution assez concentrée de permanganate de potassium, par petites parties, dans un soluté formé de 1 partie d'acide et 20 parties de lessive de soude d'une densité de 1,25; on chauffe au bain-marie et on décompose par l'alcool le petit excès de permanganate. Après filtration, l'acide chlorhydrique détermine la formation d'un abondant précipité, qu'on épuise, ainsi que le liquide, par l'éther; ce dernier, à l'évaporation, abandonne l'acide oxypropylbenzoïque, accompagné d'un peu d'acide téréphtalique; on le purifie par cristallisation dans l'eau. Le rendement est sensiblement égal au poids de l'acide cuminique employé (M.).

L'oxydation du cymène par le permanganate, en solution alcaline, s'opère également à la température du bain-marie; on ajoute le réactif, tant qu'il y a décoloration; on filtre, on précipite par l'acide chlorhydrique, et on épuise par l'éther, etc. (B. et W.).

Il cristallise dans l'eau en longs prismes, minces, appartenant au système triclinique; il fond à 155-156 degrés (M.), à 156-157 degrés (B. et W.), et se prend en masse cristalline par le refroidissement. Il est assez peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Il subit une

décomposition partielle à la sublimation, car les aiguilles sublimées fondent entre 140 et 152 degrés. Il ne donne aucune coloration avec le chlorure ferrique.

En essayant de préparer l'éther oxypropylbenzoïque, Meyer et Rosicki n'ont obtenu que l'éther correspondant à l'acide propénylbenzoïque, c'est-à-dire au précédent, moins une molécule d'eau. L'acide chlorhydrique étendu agit également comme déshydratant à l'ébullition, ainsi que le chlorure et l'anhydride acétique, pour engendrer l'acide *propénylbenzoïque*,  $C^{20}H^{10}O^4$ . Avec l'acide chlorhydrique et l'esprit de bois, on n'obtient semblablement que de l'éther méthylpropénylbenzoïque, tandis que l'acide chlorhydrique fumant ne donne que de l'acide isopropénylbenzoïque, probablement un polymère, car il ne fixe pas l'hydrogène, alors que l'acide propénylbenzoïque se transforme en acide cuminique sous l'influence de l'amalgame de sodium.

Chauffé au rouge avec de la chaux, il fournit de l'allylbenzine et un peu de p-diphénylbenzine. Oxydé par le mélange chromique, il donne de l'acide téréphtalique; mais, si l'oxydation n'est pas poussée trop loin, il y a formation d'acide acétophénone-carbonique,  $C^{18}H^8O^6$ .

L'*oxypropylbenzoate d'ammonium* est très soluble dans l'eau.

Le *sel de baryum*,  $C^{20}H^{14}BaO^6 + Aq$ , cristallise en fines aiguilles, très solubles dans l'eau. Le *sel de calcium*, également hydraté, présente les mêmes caractères.

Le *sel de plomb*, obtenu au moyen du sel ammoniacal et d'une solution d'acétate de plomb, est un précipité blanc, amorphe, fondant dans l'eau bouillante, sans s'y dissoudre en quantité notable.

Le *sel de cuivre*,  $C^{20}H^{14}CuO^6 + 3Aq$ , est un précipité amorphe, bleu clair, qui se transforme lentement par le repos en aiguilles transparentes; il est fort peu soluble dans l'eau, même à chaud.

Le *sel d'argent*,  $C^{20}H^{14}AgO^6$ , est sous forme d'un précipité cristallin, peu soluble dans l'eau bouillante; celle-ci l'abandonne par le refroidissement en petites tables rhombiques.

### Acides nitro-oxypropylbenzoïques.

Équiv...  $C^{20}H^{14}(AzO^3)O^6$ .

Atom...  $C^{40}H^{44}(AzO^3)O^3 = (CH^3)^2 C(OH).C^6H^3(AzO^3).CO^2H$ .

#### 1<sup>o</sup> Acide orthonitré.



FIG. 168.

On traite l'acide o-nitrocuménylacrylique par 20 parties d'une dissolution de soude, d'une densité de 1,25; il suffit de chauffer légèrement pour terminer la



réaction. On ajoute une solution concentrée de permanganate, on sépare l'excès de réactif par l'alcool, on filtre pour séparer l'oxyde de manganèse, on acidifie par l'acide chlorhydrique et on épuise par l'éther (O. Widmann).

L'acide o-nitro-p-oxypropylbenzoïque cristallise dans l'éther en tables terminées par un pointement, fusibles à 168 degrés. Il est assez soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'éther.

Il n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique, même à chaud.

## 2° Acide méthanitré.



FIG. 169.

Obtenu par Widmann en attaquant à chaud le nitrocuminol par une solution alcaline et concentrée de permanganate, jusqu'à ce que le mélange reste violet; on sature par l'acide chlorhydrique et on épuise par l'éther; ce dernier, à l'évaporation, abandonne un résidu qu'on fait cristalliser dans l'eau. On peut aussi prendre pour point de départ l'acide nitrocuminique, mais le rendement est moins satisfaisant.

L'acide m-nitroxypropylbenzoïque se dépose dans l'eau bouillante, par le refroidissement, en longues aiguilles transparentes, incolores, fusibles à 190-191 degrés; il est très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; ses solutions alcalines sont jaunes. Il est peu stable, car il brunit à la lumière.

Bouilli avec de l'acide chlorhydrique, il se convertit en acide nitropropénylbenzoïque,  $C^{20}H^9(AzO^4)O^4$ .

Le sel d'ammonium,  $C^{20}H^{10}(AzH^4)(AzO^4)O^6 + 2H^2O^2$ , cristallise en aiguilles rayonnées, incolores et brillantes, très solubles dans l'eau.

Le sel de baryum,  $C^{20}H^{10}Ba(AzO^4)O^6 + 2H^2O^2$ , est en aiguilles très brillantes, perdant la moitié de leur eau de cristallisation sous la cloche sulfurique. 1 partie de sel anhydre exige 11 parties d'eau pour se dissoudre.

Le sel de calcium,  $C^{20}H^{10}CaO^6(AzO^4)$ , cristallise en aiguilles, peu solubles dans l'eau.

Le sel de plomb,  $C^{20}H^{10}Pb(AzO^4)O^6 + 5Aq$ , est formé de petits prismes brillants peu solubles, car 1 partie de sel anhydre se dissout dans 392 parties d'eau à 18 degrés (W.).

Le sel de cuivre,  $C^{20}H^{10}Cu(AzO^4)O^6 + 3Aq$ , est en cristaux d'un vert foncé, solubles dans 190 parties d'eau froide, très solubles dans l'alcool.

Le sel d'argent,  $C^{20}H^{10}Ag(AzO^4)O^6 + Aq$ , se présente sous forme d'aiguilles ou de prismes, peu solubles dans l'eau.

L'éther méthylrique,  $C^2H^2[C^{20}H^{11}(AzO^4)O^6]$ , cristallise dans l'alcool en prismes monocliniques, fusibles à 119-120 degrés (W.).

L'éther éthylique,  $C^4H^4[C^{20}H^{12}(AzO^4)O^6]$ , est en tablettes rhombiques, brillantes, fusibles à 96 degrés, peu solubles dans la ligroïne, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Le dérivé acétylé,  $C^3H^4O^2[C^{20}H^{11}(AzO^4)O^6]$ , a été préparé par Widmann en chauffant à 200 degrés, en tubes scellés, l'acide nitré avec un excès d'anhydride acétique. On épuise le produit de la réaction par l'alcool, on évapore à siccité, on reprend le résidu huileux par de l'éther faiblement alcoolisé. Après deux ou trois cristallisations, on obtient des cristaux fusibles à 131-133 degrés, présentant le phénomène de la surfusion, solubles dans les dissolvants usuels, notamment l'alcool et l'éther.

La solution ammoniacale d'acide nitroxypropylbenzoïque, additionnée de sulfate ferreux, fournit de l'acide amidoxypropylbenzoïque, qui cristallise en prismes incolores et brillants, jouant le rôle d'une base et d'un acide faible.

## II. — ACIDE OXYPROPYLPHÉNYLFORMIQUE.

Equiv...  $C^{20}H^{13}O^6$ .

Atom...  $C^{10}H^{12}O^3 = OH.C^2H^6.C^6H^4.CO^2H$ .

Son éther éthylique a été préparé par Czumpelik en faisant bouillir l'acide bromopropylbenzoïque avec une solution alcoolique de potasse caustique.

Il est probablement identique avec l'acide p-oxypropylbenzoïque.

## III. — ACIDE MÉTA-OXYPROPYLBENZOÏQUE.

Équiv...  $C^{20}H^{12}O^6 = C^{14}H^3(C^6H^7)(H^2O^3)O^4$ .

Atom...  $C^{10}H^{12}O^3 = (CH^3)^2.C(OH).C^6H^4.CO^2H$ .

Le dérivé sulfoné correspondant,  $C^{20}H^{12}O^6.S^2O^6$ , en atomes :



a été préparé par Boner et R. Meyer en oxydant par le permanganate, en solution alcaline, la m-méthylisopropylbenzine- $\alpha$ -sulfonique. Il est isomérique avec l'acide oxypropylsulfobenzoïque préparé au moyen du cymène ou de l'isocymène.

Les sels de baryum et de plomb cristallisent en lamelles, peu solubles dans l'eau, même à chaud, tandis que le sel de magnésium est incristallisable.

## IV. — ACIDE PHÉNYLOXYBUTYRIQUE.

Équiv...  $C^{20}H^{12}O^6 = C^8H^7(C^{12}H^5)O^6$ .Atom...  $C^{40}H^{12}O^3 = C^8H^5.CH(OH).C^2H^4.CO^2H$ .SYN. — *Acide benzhydrylpropionique*.

Il a été préparé par Burcker en faisant réagir l'hydrogène naissant sur l'acide benzoylpropionique :



Cette transformation, qui caractérise les acides acétoniques, s'opère au moyen de l'amalgame de sodium ou avec le zinc et l'acide sulfurique.

Dans le premier cas, il suffit d'ajouter de l'amalgame à de l'acide tenu en suspension dans l'eau, en évitant un excès, car on obtiendrait surtout de l'acide benzylpropionique. Dans le second, qui est plus long, on ajoute du zinc grenailé, puis, de temps en temps, de l'acide chlorhydrique concentré, dans une solution alcoolique de l'acide libre, jusqu'à ce qu'il se forme des flocons blancs; on filtre, on évapore, on dissout le résidu dans une lessive alcaline et on précipite par l'acide chlorhydrique; l'éther s'empare de ce précipité et l'abandonne sous forme d'un liquide incolore, qui jaunit à l'air et qu'on purifie en répétant deux ou trois fois le même traitement. On obtient finalement de petits cristaux, qu'on comprime dans du papier buvard et qu'on fait cristalliser dans l'alcool ou dans le chloroforme.

Jayne a obtenu le même corps en dissolvant dans les lessives alcalines le phénylbutyrolactone, dérivé de l'acide phénylbromobutyrique. L'anhydride prend d'ailleurs naissance en faisant bouillir l'acide phénylisocrotonique,  $C^{20}H^{12}O^4$ , avec de l'acide sulfurique additionné d'un peu d'eau, ou en faisant bouillir l'acide phénylparaconique avec de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son volume d'eau (Erdmann).

L'acide phényloxybutyrique cristallise dans le chloroforme en petits prismes, fusibles à 75 pour 100 (J.), paraissant appartenir au système orthorhombique. Il est à peine soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme; ces dissolvants l'abandonnent sous forme d'un liquide, qui finit par cristalliser au voisinage de zéro. Il s'altère lentement au-dessus de 65 degrés, perd de l'eau et se change en anhydride; la même transformation a lieu lorsqu'on le chauffe avec de l'eau, au-dessus de 80 degrés; elle est complète dans l'eau bouillante, acidulée avec de l'acide chlorhydrique.

Traité par les agents oxydants, comme le mélange chromique, l'acide azotique étendu ou le permanganate, il reproduit son générateur; il est même difficile d'éviter une oxydation plus complète, car il se forme toujours plus ou moins d'acides benzoïque et propionique. Avec l'acide iodhydrique, il y a formation d'acide benzylpropionique,  $C^{20}H^{12}O^4$ , l'un des isomères de l'acide cuminique;

une réduction plus complète donnerait sans doute naissance à un isomère du durol.

Le *sel de potassium*,  $C^{20}H^{14}KO^6$ , obtenu en saturant l'acide libre par la potasse caustique, paraît incristallisable. Il en est de même du *sel de sodium*.

Le *sel de calcium*,  $C^{20}H^{14}CaO^6 + 3Aq$ , obtenu en saturant une solution aqueuse et bouillante de l'acide libre par le carbonate de calcium, laisse déposer par concentration de petits cristaux microscopiques, mamelonnés.

Le *sel de baryum*,  $C^{20}H^{14}BaO^6 + Aq$ , se prépare, comme le précédent, avec de l'hydrate de baryum. Par concentration, il se dépose sous forme d'une masse gommeuse, soluble dans l'eau et dans l'alcool, perdant à 100 degrés son eau de cristallisation (B.).

Le *sel d'argent*,  $C^{20}H^{14}AgO^6$ , est un précipité blanc, caillebotté, à peine soluble dans l'eau, devenant violet sous l'influence de la chaleur. L'eau bouillante l'abandonne par le refroidissement en fines aiguilles (B.).

#### *Anhydride phényloxybutyrique.*

Équiv...  $C^{20}H^{10}O^4$ .

Atom...  $C^{10}H^{10}O^2$ .

SYN. — *Phénylbutyrolactone.*

Il cristallise en tables dans le sulfure de carbone, en longues aiguilles plates dans l'alcool. Il fond à 37 degrés et distille vers 306 degrés (J.). Il est peu soluble dans l'eau chaude, insoluble dans les lessives alcalines, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique glacial. Il donne avec les bases des phényloxybutyrates; avec les hydracides, des produits de substitution de l'acide phénylbutyrique; avec l'ammoniaque, de l'acide amidophénylbutyrique, etc.

#### V. — ACIDE MÉTHYLBENZYLGLYCOLLIQUE.

Équiv...  $C^{20}H^{12}O^6 = C^4(C^2H^3)(C^{14}H^7)(H^2O^2)O^4$ .

Atom...  $C^{10}H^{12}O^3 = C^6H^5.CH^2.C(CH^3)(OH).CO^2H$ .

Il a été préparé synthétiquement par Gabriel et Michael en traitant le méthylbenzylacétone par les acides cyanhydrique et chlorhydrique; le mélange de ces trois corps ne donne pas de rendement satisfaisant. Il est préférable d'ajouter à la combinaison bisulfite de l'acétone une solution formée de 1 partie de cyanure de potassium, 1 partie d'eau et 10 parties d'alcool, et de chauffer le tout en vase clos à 100 degrés. Le liquide brun, séparé de la masse saline, est bouilli avec de l'acide chlorhydrique; on chasse l'alcool, on enlève l'excès d'acétone dans la vapeur d'eau, on sépare un produit résineux et on agite le liquide restant avec de l'éther; ce dernier laisse à l'évaporation une huile

brunâtre, qui se concrète en une masse cristalline radiée, qu'on purifie par cristallisation dans la benzine.

L'acide benzylméthylglycollique cristallise en longs prismes brillants, fusibles à 98-99 degrés, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il donne de l'oxyde de carbone et sans doute du phénylacétone,  $C^8H^{10}O^2$ . Il n'est réduit par l'acide iodhydrique, en présence du phosphore, qu'à la température de 170 degrés, avec formation d'acide méthylbenzylacétique, isomérique ou identique avec l'acide de Conrad (G. et N.).

*Acide dibromométhylatrolactique.*

Équiv...  $C^{20}H^{10}Br^2O^6$ .

Atom...  $C^{10}H^{10}Br^2O^3 = CH^3.C^6H^4.C(CHBr^2)(OH).CO^2H(?)$ .

SYN. — *Acide dibromo-méthylbenzylglycollique (?)*.

Obtenu par Böttger, en combinant l'acide dibromopyruvique avec le toluène, en présence de l'acide sulfurique :



Il faut refroidir, car la combinaison dégage beaucoup de chaleur. Il cristallise dans l'éther en prismes durs et brillants; dans le chloroforme, en fines aiguilles, fusibles à 163 degrés. Il est peu stable, car l'eau chaude le dédouble en gaz carbonique et bromure de méthylacétophénone,  $C^{18}H^{10}Br^2O^2$ , corps qui distille dans la vapeur d'eau et cristallise en aiguilles fusibles à 55 degrés. L'amalgame de sodium le transforme en un acide méthylatrolactique ou méthylbenzylglycollique (?), qui cristallise en tables solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

VI. — ACIDE  $\alpha$ -MÉTHYL- $\beta$ -PHÉNYLLACTIQUE.

Équiv...  $C^{20}H^{12}O^6 = C^6H^4(C^2H^3)(C^{12}H^5)O^6$ .

Atom...  $C^{10}H^{12}O^3 = C^6H^5.CH(OH).CH(CH^3).CO^2H$ .

Obtenu par Calman et Perkin, en attaquant par l'amalgame de sodium une solution alcoolique d'éther méthylbenzoylacétique.

Il cristallise dans un mélange d'éther et de ligroïne en aiguilles plates, fusibles à 124-125 degrés. Il est peu soluble dans la ligroïne, le sulfure de carbone et la ligroïne, très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Le sel d'argent,  $C^{20}H^{14}AgO^6$ , est cristallin.

## VII. — ACIDE PARA-XYLYLOXYACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{30}H^{12}O^6 = C^4H^3(C^{16}H^9)O^6$ .Atom...  $C^{40}H^{12}O^3 = (CH^3)^2.C^6H^3.CH(OH).CO^2H$ .

FIG. 170.

D'après Claus et Wollner, l'acide xylylglyoxylique,  $C^{30}H^{10}O^6$ , peut fixer une molécule d'hydrogène, sous l'influence de l'amalgame de sodium :



Il en résulte un acide cristallisable, soluble dans l'eau, probablement l'acide p-xylylglyoxylique (voy. *Acide xylylglyoxylique*).

## II

## ACIDES-PHÉNOLS.

## I. — ACIDE ORTHO-PROPYLPHÉNOLCARBONIQUE.

Équiv...  $C^{30}H^{12}O^6 = C^{14}H^3(C^6H^7)(\overline{H^2O^2})O^4$ .Atom...  $C^{40}H^{12}O^3 = OH.C^6H^3(C^3H^7).CO^2H$ .

FIG. 171.

Préparé synthétiquement par Spica, en traitant le propylphénol normal par l'acide carbonique et le sodium, suivant la méthode de Kolbe et de Lautemann.

Il est en cristaux, fusibles à 93-94 degrés.

Les sels de baryum et de plomb sont hydratés, cristallisables, tandis que le sel d'argent,  $C^{30}H^{11}AgO^6$ , est anhydre, pulvérulent.

## II. — ACIDE PARA-PROPYLPHÉNOLCARBONIQUE.

Équiv...  $C^{20}H^{12}O^6 = C^{20}H^{10}(C^2H^2)O^6$ .Atom...  $C^{10}H^{12}O^4 = OH.C^6H^3(C^2H^2).CO^2H$ .

FIG. 172.

Se prépare comme le précédent, au moyen du p-propylphénol normal.

Il fond à 98 degrés. Sa solution aqueuse se colore en violet par le perchlorure de fer.

## III. — ACIDE ISO-OXYCUMINIQUE.

Équiv...  $C^{20}H^{12}O^6 = C^{14}H^3(C^6H^7)(H^2O^2)O^4$ .Atom...  $C^{10}H^{12}O^3 = (CH^2)^2.CH.C^6H^3(OH).CO^2H$ .

FIG. 173.

Il prend naissance :

1° Lorsqu'on oxyde le carvacrol par la potasse caustique. Il faut chauffer modérément et pendant longtemps. On purifie l'acide par distillation dans un courant de vapeur d'eau (Jacobsen) :



2° En fondant avec la potasse caustique l' $\alpha$ -isocymolsulfonate de sodium (J.) ;

3° Dans la réduction par l'acide azoteux de l'acide ortho-amidocuminique. Toutefois l'acide ainsi obtenu fond à 88 degrés (Widmann) ;

4° Lorsqu'on traite par l'amalgame de sodium l'acide p-propénylsalicylique,  $C^{20}H^{10}O^6$ , obtenu lui-même au moyen de l'acide oxy-isopropylsalicylique.

Il cristallise en petites lamelles fusibles à 93 degrés (J.). Il se dissout fort peu dans l'eau froide, un peu mieux dans l'eau chaude ; sa solution aqueuse, même étendue, donne, avec le chlorure ferrique, une coloration intense d'un rouge violacé ; il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, volatil dans la vapeur

d'eau. A la distillation sèche, ou mieux chauffé à 190 degrés avec de l'acide chlorhydrique, il se scinde en gaz carbonique et m-propylphénol, liquide incolore qui bout à 228 degrés, cristallisable à basse température.

Le *sel de baryum*,  $C^{20}H^{11}BrO^6$ , cristallise en tables rhombiques, ou en petits prismes anhydres, fort peu solubles à froid.

Le *sel de calcium*, qui est assez soluble, est également anhydre. Il cristallise en groupes étoilés, formés de grandes aiguilles soyeuses.

Le *sel de potassium* est très soluble. Sa solution concentrée présente avec les réactifs les caractères suivants :

*Chlorure ferrique* : précipité violet sale, se dissolvant dans beaucoup d'eau avec une coloration d'un rouge violacé.

*Sels de zinc* : précipité blanc, soluble dans beaucoup d'eau, cristallisable en petites lamelles.

*Sels de manganèse* : en solution concentrée, précipité très soluble à chaud, cristallisant en grandes lamelles.

*Sels de cuivre* : précipité floconneux, vert-pomme, soluble dans une grande quantité d'eau ; la solution laisse déposer à l'ébullition un sel basique.

*Sublimé* : précipité blanc, amorphe, soluble dans beaucoup d'eau.

Les *sels de magnésie* et ceux de *protoxyde de fer* ne donnent ni précipité, ni coloration (Jacobsen).

#### Acide nitro-méthylisoxycuminique.

Équiv...  $C^{23}H^{13}AzO^{10} = C^{20}H^9(AzO^5)(C^3H^4O^2)O^4$ .

Atom...  $C^{44}H^{13}AzO^5 = CH^3O.C^6H^2(AzO^2)(C^3H^7).CO^2H$ .

Obtenu par Paterno et Canzoneri en faisant bouillir avec de l'acide nitrique étendu l'éther méthylique du cymophénol.

Cristaux jaunâtres, fusibles à 145-146 degrés.

#### IV. — ACIDE THYMO-OXYCUMINIQUE.

Équiv...  $C^{20}H^{12}O^6$ .

Atom...  $C^{40}H^{12}O^3 = (CH^3)^3.CH.C^6H^3(OH).CO^2H$ .



FIG. 174.

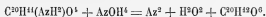
Il a été découvert par Cahours, en 1858, en réduisant l'acide cuminaïque par l'acide nitreux. Il a été retrouvé par Barth, en 1879, parmi les produits de



la réaction de la potasse caustique sur le thymol; il est alors accompagné de plusieurs autres corps, notamment des acides oxybenzoïque et oxytéréphtalique. Il se forme encore :

1° Dans l'oxydation par le permanganate, en solution alcaline, du thymylsulfate de potassium,  $C^{20}H^{13}KS^2O^8$ , ou du monothymylphosphate de potassium (Heymann et Königs);

2° Lorsqu'on réduit par l'acide azoteux une solution de nitrate ou de chlorhydrate d'acide amidocuminique (Cabours, Lange et Lippmann) :



Lorsqu'on fond le thymol avec de la potasse caustique, il se dégage des vapeurs irritantes et il se sépare un liquide huileux, brunâtre, qui, par agitation, finit par se mêler à toute la masse; la réaction est terminée lorsque la masse bouillonne et présente dans l'obscurité une vive phosphorescence. On reprend le tout par l'eau, on acidifie par l'acide sulfurique et on épuise avec l'éther. A l'évaporation, ce dernier abandonne une masse cristalline, qu'on fait bouillir avec de l'eau pour chasser les principes volatils. Le résidu se compose d'acide oxytéréphtalique, à peine soluble dans l'eau, et d'une partie très soluble contenant, outre les acides oxybenzoïque et thymoxycuminique, quelques corps précipitables par l'acétate de plomb. La séparation s'opère par des cristallisations répétées, l'acide oxybenzoïque se déposant le premier.

L'acide thymo-oxycuminique se dépose dans l'eau en longues aiguilles, minces, fragiles, anhydres. Il fond à 141-143 degrés (Barth), à 139-140 degrés (L. et L.). Il est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude et surtout dans l'alcool, le chloroforme et la benzine. Le perchlore de fer rend seulement opalescente une solution étendue et l'acétate de plomb ne précipite qu'une solution concentrée, le précipité étant soluble dans un excès de réactif et disparaissant à chaud.

L'acide chlorhydrique, même à 200 degrés, est sans action sur lui. Chauffé graduellement, il distille vers 300 degrés, passe en partie inaltéré, en partie à l'état d'anhydride; chauffé avec de la chaux, il fournit une petite quantité de composés phénoliques, solubles dans la potasse, ainsi que des corps analogues à l'anisol, insolubles dans les alcalis. Par une fusion prolongée avec la potasse caustique, il engendre de l'acide oxytéréphtalique, lequel se dédouble à son tour en gaz carbonique et en acide m-oxybenzoïque.

Le sel neutre de sodium,  $C^{20}H^{14}NaO^6 + 2H^2O^2$ , est en lamelles, très solubles dans l'eau. Il s'effleurit aisément et perd son eau de cristallisation vers 110 degrés.

Le sel basique, desséché sous la cloche sulfurique, a pour formule :



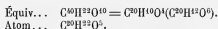
Il est en fines aiguilles, qui perdent leur eau de cristallisation à 110 degrés.

Le sel de baryum,  $C^{20}H^{14}BaO^6$  (à 130 degrés), qui cristallise confusément, est très soluble dans l'eau.

Le sel de cadmium,  $C^{20}H^{11}CdO^6 + Aq$ , est en petites tables, très solubles dans l'eau, assez solubles dans l'éther (Barth).

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{20}H^{12}O^6)$ , est en grands prismes, fusibles à 73-75 degrés.

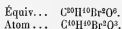
*Anhydride thymoxyzuminique.*



On chauffe graduellement l'acide libre jusqu'à 300 degrés; on fait bouillir le résidu dans l'eau.

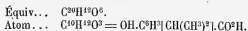
Poudre amorphe, insoluble dans l'eau, même à chaud, soluble dans l'alcool, l'éther et les lessives alcalines, reproduisant son générateur avec une solution bouillante de potasse.

*Acide dibromothymoxyzuminique.*



Préparé par Barth en broyant l'acide avec du brome, chassant l'excès de réactif au bain-marie et faisant cristalliser le résidu dans l'alcool faible. On n'a pas obtenu un produit plus riche en brome.

V. — ACIDE M-( $\beta$ )-OXYCUMINIQUE.



Acide oxycuminique, encore mal connu, obtenu par Jacobsen en fondant avec la potasse caustique le  $\beta$ -isocymolsulfonate de sodium.

Il fond à 165-170 degrés, et donne, avec le chlorure ferrique, une magnifique coloration d'un bleu violacé. Il peut être volatilisé dans la vapeur d'eau.

VI. — ACIDE ORTHO-ISOPROPYLPHÉNOLCARBONIQUE.

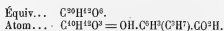


FIG. 175.

Obtenu synthétiquement par Fileti en faisant réagir à 150 degrés le sodium et le gaz carbonique sur l'isopropylphénol,  $C^{18}H^{12}O^2$ .

Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles, fusibles à 71-72 degrés, distil-

lables dans la vapeur d'eau. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; sa solution aqueuse est colorée en bleu violet par le perchlorure de fer.

Le *sel d'argent*,  $C^{20}H^{11}AgO^6$ , est en aiguilles anhydres, microscopiques, peu solubles dans l'eau.

#### VII. — ACIDE CUMOPHÉNOLCARBONIQUE.

Équiv...  $C^{20}H^{12}O^6$ .  
 Atom...  $C^{10}H^{12}O^3 = (CH^3)^2.CH.C^6H^3(OH).CO^2H$ .



FIG. 176.

Préparé synthétiquement par Paterno et Mazzara au moyen du cumophénol, de l'acide carbonique et du sodium.

Jerusum l'a obtenu en fondant le m-isocuménol avec la potasse caustique.

Il cristallise dans l'alcool faible en aiguilles plates ou en lamelles, fusibles à  $130^{\circ},5$ , volatiles sans décomposition.

Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther; sa solution aqueuse donne, avec le chlorure ferrique, une coloration bleu violet foncé.

Chauffé à  $180$  degrés avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se dédouble en gaz carbonique et p-cumophénol.

Le *sel de calcium*,  $C^{22}H^{14}CaO^6$ , est très soluble dans l'eau.

Le *sel de baryum*,  $C^{20}H^{14}BaO^6$ , cristallise en lamelles.

Le *sel de plomb*,  $C^{20}H^{14}PbO^6$ , est un précipité blanc, que l'eau bouillante laisse déposer en petits cristaux.

Le *sel d'argent*,  $C^{20}H^{14}AgO^6$ , est un précipité blanc, anhydre.

#### VIII. — ACIDE ÉTHYLMÉTHYLSALICYLIQUE.

Équiv...  $C^{12}H^{12}O^6 = C^4H^4(C^2H^3)(C^4H^5)O^6$ .  
 Atom...  $C^{10}H^{12}O^3 = OH.C^6H^2(CH^3 - C^2H^5).CO^2H$ .



FIG. 177.

Cet acide, auquel on attribue, sans preuves suffisantes, le schéma ci-dessus,

a été obtenu par Jacobsen en fondant, avec la potasse caustique, l'acide sulfoné de la diméthyléthylbenzine symétrique.

Il cristallise, dans l'alcool faible, en longues aiguilles, qui fondent à 147-149 degrés. C'est un dérivé salicylique, car il se colore en bleu violet par le perchlorure de fer. Il se volatilise dans la vapeur d'eau.

#### IX. — ACIDE OXYDURILIQUE.

Équiv...  $C^{20}H^{12}O^6$ .

Atom...  $C^{40}H^{12}O^3 = (CH^3)^3.C^6H(OH).CO^2H$ .



FIG. 178.

On chauffe pendant assez longtemps du durolsulfonate sodique avec de la potasse caustique, à une température moins élevée que dans la préparation du durénol,  $C^{20}H^{14}O^3$ ; on transforme l'acide obtenu en sel calcique et on purifie l'acide libre par cristallisation dans l'alcool étendu.

Il est en petites aiguilles incolores, fusibles à 148 degrés, sublimables sans décomposition, volatiles dans la vapeur d'eau. Sa solution aqueuse donne un précipité brun, tandis que la solution alcoolique se colore en bleu fugace.

A 200 degrés, l'acide chlorhydrique le dédouble en gaz carbonique et o-cuménol, fusible à 85-88 degrés.

Le sel de calcium,  $C^{20}H^{14}CaO^6 + H^2O^2$ , cristallise en prismes vitreux, peu solubles dans l'eau.

#### X. — ACIDE ORTHO-OXYPHÉNYLBUTYRIQUE.

Équiv...  $C^{20}H^{12}O^6 = C^8H^6(C^{12}H^6O^2)O^4$ .

Atom...  $C^{40}H^{12}O^3 = OH.C^6H^4.C^3H^6.CO^2H$ .

L'éther correspondant a été obtenu par Perkin au moyen de l'amalgame de sodium et de l'éther méthylique de l'acide  $\alpha$  ou  $\beta$ -propionocoumarique.

Il est en cristaux confus ou en prismes transparents, fusibles à 55-56 degrés, distillables. Il est peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool, le sulfure de carbone, l'acide acétique glacial, la ligroïne chaude.

Le sel de baryum,  $C^{20}H^{14}BaO^6$  (à 100 degrés), est en petites tablettes transparentes, assez solubles dans l'eau (P.).

*Acide dibromoxyphényldibromobutyrique.*

Équiv...  $C^{20}H^8Br^4O^6$ .  
 Atom...  $C^{40}H^8Br^4O^3$ .

L'éther méthylique correspondant,  $C^2H^4(C^{20}H^8Br^4O^6)$ , en atomes :



se prépare en traitant l'éther méthylique de l'acide  $\alpha$  ou  $\beta$ -propionocoumarique par des vapeurs de brome (P.).

Il se dépose, dans le chloroforme, sous forme d'une poudre cristalline, fusible vers 200 degrés, assez soluble dans l'eau chaude, mais décomposable par l'eau bouillante, ainsi que par l'alcool; il est à peine soluble à froid dans l'ammoniaque, un peu plus soluble dans le chloroforme, surtout à chaud (P.).

## BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES  $C^{20}H^{12}O^6$ .

- BARTH. — Action de la potasse caustique sur le thymol: acide thymoxycuminique. *Soc. chim.*, XXXII, 332.
- BLADIN et WIDMANN. — Oxydation du cymène et sur le prétendu  $\alpha$ -nitrocymène. *Soc. chim.*, XLVII, 251.
- BONER et R. MEYER. — Oxydation de l'acide isocymène-sulfoné par le permanganate de potassium. *Soc. chim.*, XXXII, 68; 245.
- BÖTTINGER. — Introduction de carbures aromatiques dans les acides glycolliques. *Soc. chim.*, XXXVII, 19.
- BURCKER. — Synthèses d'acides et d'acétones: acide benzylhydripropionique. *Ann. chim. et phys.* [5], XXVI, 455.
- CAHOURS. — Recherches sur les acides amidés: acide oxycuminique. *Ann. chim. et phys.* [3], LIII, 338.
- CALMAN et PERKIN. — Acide méthylphényllactique. *Journ. of the chim. Soc. London*, XLI, 159.
- CANZONERI et PATERNO. — Sur l'acide isoxycuminique. *Jahresb. der Chem.*, 664 (1880).
- CLAUS et WOLLNER. — Sur la méthyl-p-xylylacétone: acide p-xylyloxyacétique. *Soc. chim.*, XLVI, 378.
- CZUMPELIK. — Acide oxypropylphénylformique. *Deuts. Chem. Gesells.*, III, 478.
- ERDMANN. — Action de l'acide sulfurique sur les acides phénylcrotoniques. *Soc. chim.*, XLV, 450.
- FILETI. — Acide isopropylphénol-carbonique. *Gazetta chim. ital.*, XVI, 126.
- GABRIEL et MICHAEL. — Sur l'acide benzylméthylglycollique. *Soc. chim.*, XXXII, 561.
- HEYMANN et KÖNIGS. — Oxydation des homologues du phénol. *Soc. chim.*, XLVIII, 536.
- JACOBSEN. — Sur l'acide isoxycuminique du carvacrol. *Soc. chim.*, XXXII, 64.
- Sur l'isocymène ou p-méthylcymène: acides oxycuméniques. *Soc. chim.*, XXXIII, 319.
- JACOBSEN et SCHNAPPAUFF. — Dérivés du durol: acide oxydarylique. *Soc. chim.*, XLVI, 93.
- JAYNE. — Phénylbutyrolactone et acide phényloxybutyrique. *Soc. chim.*, XL, 128.
- JERUSUM. — Sur le m-isocymol ou cyménol ou sur l'acide qui en dérive. *Soc. chim.*, XLVI, 852.
- LANGE et LIPPMANN. — Sur l'acide oxycuminique. *Soc. chim.*, XXXV, 262; XXXVI, 83.
- MAZZARA et PATERNO. — Acide cumophénolcarbonique. *Jahresb. der Chem.*, 806 (1878).

- MEYER (R.). — Oxydation de l'acide cuminique par le permanganate de potassium. *Soc. chim.*, XXXI, 456.
- Hydroxylation par oxydation directe. *Soc. chim.*, XXXII, 575.
- Dérivés de l'acide oxypropylbenzoïque. *Soc. chim.*, XXXIII, 74.
- MEYER et ROSCHKE. — Sur quelques dérivés de l'acide oxypropylbenzoïque. *Soc. chim.*, XXXIII, 29.
- PECHMANN. — Condensation des acides gras bibasiques; acides benzoylpropionique et phényloxybutyrique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 81.
- PERKIN. — Acide oxyphénylbutyrique. *Journ. Soc. Roy. of London*, XXXIX, 432.
- SPICA. — Acides propylphénolcarboniques. *Jahresb. der Chem.*, 585 (1878).
- WIDMANN. — Synthèse de l'indol par le cuminol: acide nitroxypropylbenzoïque. *Soc. chim.*, XXXIX, 350; XLII, 422.
- Sur le produit d'oxydation de l'acide o-nitro-cuménylacrylique et sur ses dérivés. *Soc. chim.*, XLVI, 228.
-

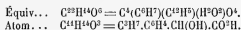
## V

ACIDES  $C^{22}H^{14}O^6$ .

## I

## ACIDES-ALCOOLS.

## I. — ACIDE PARA-PROPYLPHÉNYLGLYCOLLIQUE.



SYN. — *Acide phénylpropylglycollique.* — *Acide cuminoglycollique.*

Obtenu synthétiquement par Raab, en 1876, au moyen de l'aldéhyde cuminique, de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique.

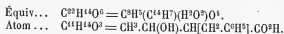
Pour le préparer, Plöschl ajoute peu à peu, dans une solution étherée de cuminol, du cyanure de potassium pulvérisé, puis de l'acide chlorhydrique fumant, en ayant soin de refroidir au voisinage de zéro; on chasse l'éther et on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique fumant. Après deux ou trois jours de repos, à une douce chaleur, le tout devient solide; on ajoute de l'eau et on distille: l'acide libre reste dans la cornue, ainsi qu'une petite quantité de matière résineuse. On dissout le produit dans le carbonate sodique, on évapore à sec et on reprend par l'eau, qui laisse de côté la résine; on précipite finalement la solution par l'acide chlorhydrique.

Il cristallise dans l'eau en petites aiguilles incolores, fusibles à 158 degrés (Plöschl). Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther; il exige 530 parties d'eau à 21 degrés pour se dissoudre (P.).

Le *sél de baryum*,  $C^{22}H^{13}BaO^6 + 2H^2O^2$ , cristallise dans l'eau en petites tables rhombiques, assez solubles, perdant leur eau de cristallisation à 120 degrés.

Le *sel de plomb* est un précipité cristallin, à peine soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*,  $C^{22}H^{13}AgO^6$ , obtenu pour double décomposition avec le sel de baryum et le nitrate d'argent, cristallise en aiguilles étoilées (R.).

II. — ACIDE  $\alpha$ -BENZYL- $\beta$ -OXYBUTYRIQUE.

Obtenu par Ehrlich en attaquant par l'amalgame de sodium le benzyl-diacétate d'éthyle ou acide éthyldiacétique benzylé. Séparé de ses combi-

naisons, il est sous forme d'un liquide huileux qui se concrète rapidement.

Il cristallise dans la benzine en petites aiguilles; dans l'eau bouillante, en longues aiguilles déliées, fusibles à 152-153 degrés, assez solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le sel de baryum, desséché sous la cloche sulfurique, a pour formule :



Il cristallise en agrégations mamelonnées, assez solubles dans l'eau.

Le sel de zinc,  $C^{22}H^{43}ZnO^6 + ZnHO^2$ , est sous forme d'un précipité floconneux, soluble dans l'alcool.

Le sel de cuivre,  $C^{22}H^{43}CuO^6 + CuHO^2$ , est un produit pulvérulent, d'un bleu grisâtre (E.).

### III. — ACIDE $\alpha$ -PHÉNYL- $\gamma$ -OXYVALÉRIANIQUE.

Équiv...  $C^{23}H^{44}O^6 = C^{10}H^7(C^{12}H^5)(H^2O^2)O^4$ .

Atom...  $C^{11}H^{22}O^3 = CH^3.CH(OH).CH^2.CH(C^6H^5).CO^2H$ .

Il se forme lorsqu'on fixe de l'hydrogène, au moyen de l'amalgame de sodium, sur l'acide phénylacétopropionique :



Toutefois, l'acide libre ne paraît pas exister, car, lorsqu'on acidule l'une de ses solutions salines, c'est l'anhydride  $C^{22}H^{42}O^4$  qui se dépose aussitôt. Cet anhydride est un liquide à peine volatil dans la vapeur d'eau.

Le sel de baryum,  $2C^{23}H^{43}BaO^6 + H^2O^2$ , est sous forme de petites croûtes cristallines, penniformes.

### IV. — ACIDE PHÉNYLOXYPIVALIQUE.

Équiv...  $C^{22}H^{44}O^6 = C^{10}H^9(C^{12}H^5)O^6$ .

Atom...  $C^{11}H^{22}O^3 = C^6H^5.CH(OH).C(CH^3)^2.CO^2H$ .

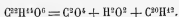
Le dérivé isobutylique de cet acide prend naissance lorsqu'on chauffe à 100 degrés un mélange équimoléculaire d'essence d'amandes amères, d'anhydride isobutyrique et d'isobutyrate de sodium (Fittig et Jayne). On dissout le produit de la réaction dans l'une, on ajoute de la soude et on agite sur de l'éther la solution fortement alcaline, afin d'enlever l'aldéhyde benzylique non combiné et l'anhydride de l'acide isobutyrylphényloxy-pivalique; la solution



sodique, alors acidifiée, cède à l'éther ce dernier acide. D'autre part, on évapore l'éther obtenu en premier lieu, on fait bouillir le résidu avec de l'eau pour chasser l'aldéhyde benzilique, puis on ajoute de l'eau de baryte en excès et on fait bouillir longtemps, de manière à dédoubler l'acide en acides isobutyrique et phényloxyypivalique. On acidule la solution barytique, on chasse à l'ébullition l'acide gras et on purifie le résidu par cristallisation.

La nature de l'acide isobutyrylphényloxyypivalique,  $C^{30}H^{30}O^8$ , est établie par son dédoublement sous l'influence de la baryte en acides isobutyrique et phényloxyypivalique, ainsi que par la synthèse inverse réalisée par Ott; en effet, l'anhydride isobutyrique s'unit directement à l'acide phényloxybutyrique pour engendrer cet acide copulé.

L'acide phényloxyypivalique cristallise dans l'eau en petits prismes brillants, fusibles à 134 degrés, à peine solubles dans le sulfure de carbone, fort peu dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé vers 190 degrés, il se décompose tumultueusement en gaz carbonique, eau et isobuténylbenzène,  $C^8H^6(C^{12}H^6)$  :



C'est ce qui explique pourquoi Perkin, en chauffant à une température élevée un mélange de benzaldéhyde, d'isobutyrate sodique et d'anhydride isobutyrique, n'a guère obtenu que de l'isobuténylbenzène.

Le *sel de baryum*,  $C^{22}H^{13}BaO^6 + 2H^2O^2$ , cristallise en lamelles, très solubles dans l'eau chaude.

Le *sel de calcium*, qui possède la même composition, présente les mêmes caractères (Ott).

#### *Acide acétylphényloxyypivalique.*

Équiv...  $C^{26}H^{16}O^8 = C^4H^2O^2(C^{22}H^{14}O^6)$ .

Atom...  $C^{13}H^{16}O^4 = C^6H^5.CH(O.C^2H^3O).C(CH^3)^2.CO^2H$ .

Il prend naissance, en même temps que l'anhydride ci-dessous, lorsqu'on chauffe à 100 degrés, pendant dix à douze heures, une molécule d'acide phényloxyypivalique avec deux molécules d'anhydride acétique; on reprend par l'eau, on neutralise par la soude et on agite avec de l'éther pour enlever l'anhydride. La solution aqueuse est alors additionnée d'acide chlorhydrique, ce qui fournit un précipité abondant qu'on fait cristalliser dans le sulfure de carbone (Ott).

L'acide acétylphényloxyypivalique se dépose d'une solution sulfocarbonique sous forme de beaux prismes clinorhombiques, fusibles à 137 degrés, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool et l'éther. C'est un corps très stable, qui donne avec les bases des sels cristallisables.

Le sel de baryum,  $C^{26}H^{15}BaO^6 + H^2O^2$ , cristallise dans l'alcool faible en aiguilles feutrées, peu solubles dans l'eau.

Le sel de calcium,  $C^{26}H^{15}CaO^6 + H^2O^2$ , qui est encore moins soluble, cristallise assez difficilement.

*Anhydride acétylphényloxyypivalique.*

Équiv...  $C^{52}H^{30}O^{14} = C^2H^4O^6(C^{26}H^{15}O^8)$ .

Atom...  $C^{26}H^{30}O^7$ .

Il prend naissance dans la préparation de son générateur. Il s'en forme davantage lorsqu'on chauffe un mélange d'anhydride acétique et d'acide phényloxyypivalique.

Il cristallise dans le sulfure de carbone en prismes fusibles à 155 degrés, insolubles à froid dans l'eau et dans les alcalis, peu solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone. L'eau, à l'ébullition, ne l'altère pas sensiblement; mais sous pression, à 130-140 degrés, elle le scinde en acides acétique, phényloxyypivalique et acétylphényloxyypivalique. La baryte bouillante l'hydrate et le dédouble en acides acétique et phényloxyypivalique (Ott).

*Acide isobutyrylphényloxyypivalique.*

Équiv...  $C^{30}H^{20}O^8 = C^8H^6O^2(C^{22}H^{14}O^6)$ .

Atom...  $C^{15}H^{20}O^4 = C^6H^5.CH(O.C^7H^7O).C(CH^3)^2.CO^2H$ .

On a vu plus haut son mode de formation. On le purifie en passant par le sel de baryum. Mis en liberté par l'acide chlorhydrique, il se présente sous forme de cristaux confus, fusibles à 65 degrés, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Comme le dérivé acétylé, c'est un corps remarquable par sa stabilité.

Le sel de baryum,  $C^{30}H^{19}BaO^8 + H^2O^2$ , obtenu en neutralisant l'acide libre par le carbonate de baryum, cristallise dans l'alcool aqueux en aiguilles capillaires, peu solubles dans l'eau, devenant anhydres à 100 degrés.

Le sel de calcium,  $C^{30}H^{19}CaO^8 + H^2O^2$ , se dépose dans l'alcool faible en cristaux confus, peu solubles dans l'eau.

Le sel d'argent,  $C^{30}H^{19}AgO^8$ , est un précipité blanc, caillebotté (Ott).

## II

## ACIDES-PHÉNOLS.

## I. — ACIDE ORTHO-THYMOTIQUE.

Équiv...  $C^{23}H^{44}O^6 = C^{14}H^2(C^2H^3)(C^6H^7(H^2O^2))O^4$ .Atom...  $C^{14}H^{44}O^3 = OH.C^6H^2(CH^3)(C^3H^7).CO^2H$ .

FIG. 179.

SYN. — *Acide méthylpropylsalicylique.*

Il a été préparé synthétiquement, en 1860, par Kolbe et Lautemann au moyen du thymol,  $C^{20}H^{44}O^2$ , du gaz carbonique et du sodium. Il a été étudié par Kotek.

Il se dépose sous forme de petits cristaux soyeux, fusibles à 120 degrés (K. et L.), à 123 degrés (K.), volatils dans la vapeur d'eau. Il est à peine soluble dans l'eau froide, fort peu dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme; sa solution aqueuse donne avec le perchlorure de fer une coloration d'un bleu foncé.

Le *sel d'ammonium*, très soluble, donne avec l'acétate de plomb un précipité blanc.

Le *sel de baryum* cristallise en aiguilles.

*Anhydride thymotique.*Équiv...  $C^{22}H^{42}O^4$ .Atom...  $C^{14}H^{42}O^2$ .SYN. — *Thymotide.*

On traite le thymotate sodique par le perchlorure de phosphore; on peut aussi chauffer à 180 degrés l'acide libre avec le même réactif ou avec de l'anhydride phosphorique (Naquet) :



Avec l'anhydride phosphorique, la masse devient pâteuse vers 180 degrés; on la traite alors par l'eau ou par une dissolution alcaline étendue; après quelque temps d'ébullition, il reste une poudre insoluble, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. A l'évaporation, on obtient des aiguilles

ordinairement microscopiques, parfois assez volumineuses et transparentes, fusibles à 187 degrés.

Chauffé avec de l'eau, même à 200 degrés, l'anhydride thymotique n'éprouve aucune altération; il en est de même à l'ébullition avec les solutions alcalines; mais avec la potasse ou la soude fondante, il y a formation d'un thymotate alcalin, sans dégagement gazeux (N.).

## II. — ACIDE CYMÉNOTIQUE.

Équiv...  $C^{22}H^{14}O^6 = C^{22}H^{12}(H^2O^2)O^4$ .

Atom...  $C^{14}H^{14}O^3 = OH.C^6H^3(CH^3)(C^3H^7).CO^2H$ .



FIG. 180.

Jerusum l'a formé synthétiquement en faisant réagir le gaz carbonique et le sodium sur le cyménol ou m-isocymophénol.

Il cristallise dans l'eau en aiguilles fines, soyeuses, fusibles à 147 degrés, à peine solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool; la solution aqueuse est colorée en bleu violet par le perchlorure de fer.

Chauffé à 150 degrés avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se scinde en gaz carbonique et m-isocymophénol.

Le *sel de baryum*,  $C^{22}H^{13}BaO^6 + 2H^3O^2$ , cristallise dans l'eau en aiguilles, qui sont très solubles dans l'alcool absolu.

Le *sel d'argent*,  $C^{22}H^{13}AgO^6$ , est sous forme d'un précipité floconneux assez soluble, que l'eau chaude laisse déposer sous forme de petites aiguilles. Il est peu stable et brunit rapidement à l'air (J.).

## III. — ACIDE PARA-ISOBUTYLSALICYLIQUE.

Équiv...  $C^{22}H^{14}O^6 = C^{14}H^3(C^3H^9)(\underline{H^2O^2})O^4$ .

Atom...  $C^{14}H^{14}O^3 = C^4H^9.C^6H^3(OH).CO^2H$ .



FIG. 181.

SYN. — *Acide p-isobutyl-o-oxybenzène-carbonique.*

La matière première de la préparation est le p-isobutylphénol,  $C^{12}H^3(C^3H^9)(H^3O^2)$ , qu'on prépare par la méthode de Liebermann, au moyen du chlorure de zinc, du phénol et de l'alcool isobutylique.

L'isobutylphénate sodique, préparé en dissolvant le corps ci-dessus dans la soude alcoolique et séchant le produit à 140-150 degrés dans un courant d'hydrogène, est mis dans un autoclave avec de l'acide carbonique liquide; il faut refroidir pendant la réaction, car il se fait un assez grand dégagement de chaleur. Il se forme de l'isobutylphénylcarbonate de sodium, qui se convertit entièrement en son isomère, après une chauffe de trois ou quatre heures à 130-160 degrés. Le sel sodique est dissous dans l'eau, et la solution filtrée, après un lavage à l'éther, est décomposée par l'acide chlorhydrique.

Purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, l'acide p-isobutylsalicylique se présente sous forme de longues et fines aiguilles, brillantes, volatilisables dans la vapeur d'eau. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme; sa solution aqueuse se colore en violet par le chlorure ferrique (Dobrzycki).

Le sel d'ammonium, qui est incristallisable, perd de l'ammoniaque lorsqu'on cherche à évaporer sa solution aqueuse.

Le sel de baryum,  $C^{22}H^{13}BaO^6 + H^2O^2$ , cristallise en aiguilles étoilées, longues, assez solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool.

Le sel de calcium,  $C^{22}H^{13}CaO^6 + 3H^2O^2$ , est en petits cristaux très solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool; le chlorure ferrique le colore en violet.

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{22}H^{14}O^6)$ , est un liquide limpide, bouillant à 276 degrés.

L'éther méthylique,  $C^2H^2(C^{22}H^{14}O^6)$ , cristallise dans l'alcool méthylique en grands prismes clinorhombiques, fusibles à 54 degrés, bouillant vers 286 degrés.

L'éther phénylique,  $C^6H^4(C^{22}H^{14}O^6)$ , est en cristaux blancs, fusibles à 68 degrés, solubles dans l'éther, ainsi que dans l'alcool et dans l'esprit de bois, surtout à chaud. Le chlorure ferrique le colore en violet (D.).

#### IV. — ACIDE CARVACROTIQUE.

Équiv...  $C^{22}H^{14}O^6 = C^{22}H^{12}(\overline{H^2O^2})O^4$ .

Atom...  $C^{14}H^{14}O^3 = OH.C^6H^4(\overline{CH^2})(C^2H^2).CO^2H$ .



FIG. 182.

Il a été préparé synthétiquement par Fleischer et Kékulé, en attaquant le carvacrol,  $C^{20}H^{14}O^2$ , par le sodium et l'anhydride carbonique.

L'eau bouillante le laisse déposer par le refroidissement en longues aiguilles, fusibles à 133-134 degrés (F. et K.), à 136 degrés (Lustig), sublimables sans décomposition. Il est peu soluble dans l'eau froide; la solution aqueuse se colore par le perchlorure en bleu (K.), en bleu violet dans l'eau alcoolisée (L.).

Suivant Paterno et Spica, l'acide carvacrotique obtenu synthétiquement au moyen du carvacrol, dérivé du camphocymol, fond à 149-150 degrés.

# V. — ACIDE PARA-CARVACROTIQUE.

Équiv...  $C^{22}H^{14}O^6$ .

Atom...  $C^{14}H^{14}O^3 = OH.C^6H^3(CH^3)(C^3H^7).CO^2H$ .



FIG. 183.

Suivant Lustig, le permanganate de potassium transforme l'aldéhyde carvacrotique,  $C^{22}H^{14}O^4$ , en un acide qui est à celui de Kékulé et de Fleischer ce que l'acide salicylique est à l'acide p-oxybenzoïque. Lorsque la solution ne se décolore plus par le réactif oxydant, on filtre et on précipite par l'acide chlorhydrique.

L'acide p-carvacrotique se produit encore par l'action lente de l'air sur l'aldéhyde ou sous l'influence de la potasse alcoolique.

Il est en fines aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Il fond à 80 degrés, puis se sublime et distille sans décomposition à une température plus élevée.

# VI. — ACIDE PARA-THYMOTIQUE.

Équiv...  $C^{22}H^{16}O^6 = C^{22}H^{12}(H^2O^3)O^4$ .

Atom...  $C^{14}H^{14}O^3 = OH.C^6H^3(CH^3)(C^3H^7).CO^2H$ .



FIG. 184.

Cet acide, qui est un dérivé de l'acide p-oxybenzoïque, a été obtenu par Kotek en chauffant pendant huit jours, à 100 degrés, un mélange formé de 30 parties de thymol, 50 parties de soude, 45 parties de perchlorure de carbone, le tout additionné de quantité suffisante d'eau pour dissoudre le thymol. La solution acidifiée est agitée avec de l'éther et on purifie le produit en passant par le sel sodique.

L'acide p-thymotique cristallise dans l'alcool faible en larges lamelles,

fusibles à 157 degrés. Il est peu soluble dans l'eau, même à chaud, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme; sa solution aqueuse n'est pas colorée par les persels de fer.

# VII. — ACIDE OXYPHÉNYLVALÉRIANIQUE.

Équiv...  $C^{22}H^{14}O^6 = C^{10}H^7(C^{12}H^5)(\underline{H^2O^2})O^4$ .

Atom...  $C^{14}H^{14}O^3 = OH.C^6H^4.(CH^2)^4.CO^2H(?)$ .

L'acide éthylméthylique correspondant,  $C^{10}H^7(C^{12}H^5)(C^2H^4O^2)O^4$ , en atomes :



a été préparé par Perkin en traitant par l'amalgame de sodium l'acide  $\alpha$  ou  $\beta$ -méthylbutyrocoumarique.

Huile lourde, susceptible de distiller en partie sans décomposition.

Le *sel de baryum* est en petits cristaux, très solubles dans l'eau.

Le *dérivé dibromé*,  $C^{24}H^{12}Br^4O^6$ , ou acide méthyldibromoxyphényldibromovalérianique, se prépare au moyen du brome et du corps précédent. Il cristallise dans la ligroïne en fins prismes, fusibles à 159 degrés (P.).

## BIBLIOGRAPHIE

### DES ACIDES $C^{22}H^{14}O^6$ .

- DOBRZYCKI. — Sur l'acide p-isobutyl-o-oxybenzine-carbonique. *Soc. chim.*, XLIX, 278.  
 EHRLICH. — Dérivés du benzyldiacétate d'éthyle : acide benzyloxybutylique. *Soc. chim.*, XXV, 300.  
 FITTIG et JAYNE. — Acide phényloxyphénalique et dérivés. *Soc. chim.*, XL, 129.  
 FLEISCHER et KÉKULÉ. — Recherches sur le carvol et le carvacrol : acide carvacrotinique. *Soc. chim.*, XXI, 34.  
 JESURUM. — Sur le cyménol ou méta-isocymophénol : acide cyménotique. *Soc. chim.*, XLVI, 852.  
 KOLBE et LAUTEMANN. — Acide thymotique. *Rép. de chim. pure*, II, 474 (1860), et *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXV, 205.  
 KOTKE. — Recherches sur l'acide o-thymotique. *Deuts. Chem. Gesells.*, XVI, 2101.  
 LUSTIG. — Carvacrol et dérivés : acide p-carvacrotinique. *Soc. chim.*, XLVI, 116.  
 NAQUET. — Action du perchlorure de phosphore sur l'acide thymotique. *Soc. chim.*, IV, 92.  
 OTT. — Acide phényloxyphénalique et dérivés. *Soc. chim.*, XLV, 377.  
 PERKIN. — Acide oxyphénylvalérianique. *Journ. of the chim. Soc. of London*, XXXIX, 438.  
 PLÖSCHL. — Acides aromatiques hydroxylés et amidés : acide phénylpropylglycollique. *Soc. chim.*, XXXVI, 679.  
 RAAE. — Dérivés de l'aldéhyde cuminique : acide propylphénylglycollique. *Soc. chim.*, XXV, 324; XXVIII, 305.

## VI

ACIDES  $C^{24}H^{16}O^6$  ET  $C^{30}H^{22}O^6$ .

Les acides qui répondent à la formule  $C^{24}H^{16}O^6$  sont sans doute nombreux. On n'en connaît actuellement qu'un seul avec certitude, l'acide-alcool p-cuményllactique, ou plutôt son dérivé nitré et le lactone correspondant.

## I. — ACIDE PARA-CUMÉNYLLACTIQUE.

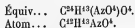
*Acide o-nitro-cuményllactique.*SYN. — *Acide p-isopropyl-o-nitrophényllactique.*

On le prépare en projetant l'acide p-isopropyl-o-nitrophénylbromopropionique, finement pulvérisé, dans une solution assez concentrée et bouillante de carbonate sodique; il se forme un peu d'isopropylnitrostyrol, qu'on chasse dans un courant de vapeur d'eau. La liqueur alcaline est acidifiée et agitée avec de l'éther, qui s'empare de l'acide nitré. On achève la purification en faisant cristalliser ce dernier dans de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique.

On peut encore le préparer en faisant bouillir le lactamide correspondant avec de l'acide chlorhydrique fumant, étendu de son volume d'eau (Einhorn et Hess).

Il cristallise en lamelles soyeuses, argentées, jaune-paille, fusibles à 119-120 degrés. Il est insoluble dans la ligroïne, peu soluble dans l'eau et le sulfure de carbone, très-soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, l'acétone et l'acide acétique glacial.

Chauffé à 190 degrés avec de l'acide sulfurique étendu, il perd de l'eau et se transforme en acide nitrocuménylacrylique. Chauffé en tubes scellés avec de l'acide bromhydrique, à 100 degrés, il régénère l'acide bromé dont il dérive, l'acide nitrocuménylnitropropionique.

*Anhydride p-isopropyl-o-nitrophényllactique.*

Obtenu par Einhorn et Hess en dissolvant l'acide p-isopropyl-o-nitrophénylbromopropionique dans le carbonate sodique, jusqu'à réaction légèrement



alcaline. Il se dépose peu à peu de petits cristaux qu'on recueille au bout de douze heures et qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool absolu.

Il fond à 73 degrés; à une température plus élevée, il répand l'odeur de l'isopropylnitrostyrol, puis se décompose finalement avec dégagement de gaz et production d'une matière bleue, qui paraît être de l'indigo; car le résidu, dissous dans le chloroforme, fournit le spectre de l'indigo.

Il est peu soluble dans la ligroïne, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique, le chloroforme, le sulfure de carbone. A l'ébullition, l'eau le décompose avec une coloration verte, dégagement de gaz carbonique et formation d'isopropylnitrostyrol. Il se dissout dans l'acide sulfurique, qui devient jaune, puis vert par le chauffage: l'eau précipite alors une matière verte, floconneuse, soluble dans le chloroforme. Enfin, traité à chaud par les alcalins et les carbonates alcalins ou les alcalino-terreux, il fournit les sels de l'acide isopropyl-o-nitrophényllactique (E. et H.).

## II. — ACIDE PARA-CMYL-GLYCOLLIQUE.

Équiv...  $C^{24}H^{16}O^6 = C^4H^2(C^{20}H^{13})(H^2O^3)O^4$ .

Atom...  $C^{12}H^8O^3 = C^6H^3(CH^3)(C^3H^7).CH(OH).CO^2H$ .

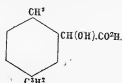
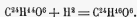


FIG. 185.

Il a été obtenu par Claus en réduisant par l'amalgame de sodium, à une douce chaleur, l'acide p-cymylglyoxylique,  $C^{24}H^{14}O^6$ :



Il cristallise en petites lames tétraogonales, fusibles à 124 degrés; il est à peine soluble dans l'eau froide, très soluble dans les dissolvants usuels, alcool, éther, chloroforme, etc.

Le sel de sodium,  $C^{24}H^{15}NaO^6$ , est en croûtes cristallines, très solubles dans l'eau, hygroscopiques.

Le sel de potassium présente les mêmes caractères.

Le sel de baryum,  $2C^{24}H^{15}BaO^6 + 3H^2O^2$ , est formé de croûtes confusément cristallines, également très solubles.

Le sel de calcium,  $2C^{24}H^{15}CaO^6 + 5Aq$ , est en petites lamelles blanches, très solubles dans l'eau.

Le sel de cuivre,  $C^{24}H^{15}CuO^6 + 4H^2O^2$ , se dépose sous forme de petits cristaux verts, assez solubles dans l'eau bouillante.

Le *sel de plomb* est en petits cristaux blancs, assez solubles dans l'eau froide.

Le *sel d'argent*,  $C^{24}H^{15}AgO^6$ , qui est altérable à la lumière, se décompose lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau (C.).

### III. — ACIDE D'ERDMANN.

Équiv...  $C^{24}H^{16}O^6$ .

Atom...  $C^{12}H^{16}O^3$ .

Obtenu par Erdmann en réduisant l'acide benzallévulinique,  $C^{24}H^{12}O^6$ , par l'amalgame de sodium.

Il se transforme facilement par la chaleur en anhydride,  $C^{24}H^{14}O^4$ , corps qui cristallise dans le sulfure de carbone en prismes limpides, fusibles à 85 degrés.

#### ACIDE ALANTIQUE.

Équiv...  $C^{30}H^{22}O^6$ .

Atom...  $C^{15}H^{22}O^3$ .

SYN. — *Acide inulique*.

Lorsqu'on distille la racine d'aunée avec de l'eau, il passe de l'anhydride alantique, accompagné d'un carbure d'hydrogène, l'alantol,  $C^{20}H^{14}$ . En comprimant la masse dans du papier buvard, on enlève le carbure; on fait cristalliser le résidu dans l'alcool faible, avant de le dissoudre dans une lessive étendue et chaude de potasse caustique; l'acide chlorhydrique fournit un précipité qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

L'acide alantique est en aiguilles incolores, fondant à 90-91 degrés, en perdant de l'eau. Il est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

Lorsqu'on dirige un courant de gaz chlorhydrique dans sa solution alcoolique, il se forme surtout un chlorure,  $C^{30}H^{24}ClO^4$ , qui cristallise en grandes tables rhombiques, incolores, fondant vers 140 degrés en perdant de l'acide chlorhydrique. La potasse en excès le transforme en nouvel acide, l'*acide dialantique*,  $C^{60}H^{42}O^{10}$ , poudre blanche, amorphe, paraissant susceptible de fournir deux séries de sels avec les bases.

Les alantates sont peu solubles.

Le *sel de potassium*, qui est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, cristallise difficilement en petites aiguilles. Il se décompose à l'air, en absorbant de l'acide carbonique.

Le *sel d'ammonium* n'existe guère qu'à l'état de dissolution, car celle-ci ne fournit à l'évaporation que l'acide libre.

Le *sel de baryum*, assez soluble dans l'eau, se dépose, à l'évaporation, sous forme de mamelons.

Le sel d'argent,  $C^{30}H^{24}AgO^6$ , cristallise en petites lamelles argentées.

L'alantamide,  $C^{30}H^{24}(AzH^2)O^6$ , prend naissance lorsqu'on dirige un courant de gaz ammoniac à travers de l'anhydride alantique dissous dans l'alcool absolu. Il est en petits cristaux plumeux, fusibles à 210 degrés, peu solubles dans l'alcool (K.).

#### BIBLIOGRAPHIE

- CLAUS. — Recherches sur les acétones mixtes et sur leur oxydation par le permanganate de potassium: acide para-cymylglycolique. *Soc. chim.* [3], V, 809.  
EINHORN et HESS. — Sur le lactone  $\beta$ -isopropylnitrophényllactique et sur l'acide correspondant. *Soc. chim.*, XLV, 208.  
ERDMANN. — Sur un acide lactonique. *Deuts. Chem. Gesells.*, XVIII, 3442.  
KALLEN. — Sur l'hélénine et le camphre d'aunée: alantol et acide alantique. *Soc. chim.*, XXI, 514; XXVI, 411.
-

## CHAPITRE VI

ACIDES  $C^{2n}H^{2n-1}O^3$ .

## GÉNÉRALITÉS.

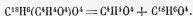
Les acides à formation complexe qui appartiennent à cette série comprennent des *oxy-acides non saturés*, des *acides-acétones* et des *acides-aldéhydes*.

Les oxyacides non saturés renferment des *acides-alcools* et des *acides-phénols*, suivant que la substitution des éléments de l'eau a lieu dans la chaîne latérale ou dans le noyau aromatique, comme pour les acides  $C^{2n}H^{2n-1}O^6$ .

Les *acides-alcools* se préparent d'ailleurs comme les précédents, c'est-à-dire en fixant les éléments de l'acide cyanhydrique sur les aldéhydes correspondants non saturés, ce qui fournit un nitrile qu'on saponifie par l'acide chlorhydrique. Tel est le cas de l'acide phényloxyacrytonique,  $C^{20}H^{19}O^6$ , qu'on prépare synthétiquement au moyen de l'aldéhyde cinnamique, de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique concentré :



Les *acides-phénols* s'obtiennent synthétiquement avec les aldéhydes  $C^{2n}H^{2n-1}O^4$ , l'anhydride et le sel sodique correspondant de la série grasse; toutefois, en présence d'un excès d'anhydride, on obtient le dérivé acide qui répond à ce dernier. Si l'aldéhyde appartient à la série *ortho*, l'acide pourra perdre les éléments de l'eau et on obtiendra son *anhydride interne*. La coumarine, par exemple, ou anhydride orthocoumarique, se prépare en faisant réagir l'anhydride acétique sur l'aldéhyde salicylique, ce qui fournit l'acide acétyl-ocoumarique,  $C^{18}H^6(C^4H^4O^4)O^4$ , acide-éther qui se dédouble au-dessus de son point de fusion en acide acétique et en coumarine :



De tels anhydrides prennent encore naissance lorsqu'on attaque les phénols, en présence de l'acide sulfurique, par un éther-acétonique ou par l'acide malique, etc.

Les oxyacides alcooliques et phénoliques non saturés sont ordinairement solides et cristallisables; ils ne peuvent être volatilisés sans décomposition. En raison de leur caractère incomplet, ils fixent de l'hydrogène et se changent en

acides  $C^{2n}H^{2n}-^8O^6$ . Les acides-phénols, qui sont généralement plus stables, fournissent aisément deux séries de sels, bien qu'ils ne soient que monobasiques, la fonction phénolique entrant en réaction avec les bases, à la manière des phénols ordinaires. Les alcalis en fusion attaquent de préférence la chaîne latérale, d'où résulte une oxydation qui met en liberté des acides de la série grasse. C'est ainsi que l'acide p-coumarique donne dans ces conditions de l'acide acétique et de l'acide p-oxybenzoïque :



Les *acides-acétones* dérivent, par oxydation, d'acides-alcools ou de glycols aromatiques ; parfois ils résultent de la saponification par l'acide chlorhydrique de certains cyanures acides, en passant par les acides amidés correspondants. Les acétones qui répondent à la formule  $C^nH^{2n}-^8O^2$  peuvent même engendrer directement par oxydation, au moyen du ferricyanure de potassium, par exemple, des acides acétoniques monobasiques :



Enfin, on peut prendre pour point de départ les éthers acétoacétiques et introduire dans leur molécule un radical-alcool, etc.

Les acides-acétones sont monobasiques ; en fixant de l'hydrogène, ils se convertissent en acides-alcools ; mais ils ne paraissent pas susceptibles de s'unir au brome. Quelques-uns d'entre eux peuvent perdre de l'eau pour former des anhydrides.

---

## I

ACIDES  $C^{16}H^6O^6$ .

## I

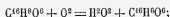
## ACIDE BENZOYLFORMIQUE.

Équiv...  $C^{16}H^6O^6 = C^4H(C^{12}H^5)O^6$ .Atom...  $C^8H^6O^3 = C^5H^5.CO.CO^2H$ .SYN. — *Acide phénylglyoxylique*. — *Acide phénoxylique*.

Il prend naissance dans plusieurs réactions :

1° Lorsqu'on traite à froid le cyanure de benzoyle par l'acide chlorhydrique concentré et qu'on abandonne le mélange à lui-même pendant quelques jours (Claisen). A chaud, on n'obtient que du sel ammoniac et de l'acide benzoïque. En chauffant à 140 degrés le cyanure de benzoyle dissous dans l'acide acétique glacial saturé de gaz chlorhydrique : l'acide benzoylformique est accompagné d'acide benzoïque, d'essence d'amandes amères, d'amide benzoylformique, de gaz carbonique et d'oxyde de carbone, enfin d'un corps très stable,  $C^{32}H^{12}Az^2O^6$ , que la potasse à l'ébullition dédouble en cyanure de benzoyle et acide phénylglyoxylique (Buchka);

2° Dans la réduction par l'acide azotique de l'acide phénylglycollique, lequel perd simplement une molécule d'hydrogène :



3° Lorsqu'on oxyde par le même réactif l'alcool styrolénique. Avec l'acide chromique étendu ou le permanganate, on n'obtient guère que de l'essence d'amandes amères, de l'acide formique et du gaz carbonique (Hunäus et Zincke);

4° Dans l'oxydation de l'acide pulvique,  $C^{36}H^{12}O^{10}$ , par le permanganate de potassium en solution alcaline; il se forme en même temps de l'acide oxalique. Cette oxydation correspond au dédoublement de l'acide pulvique, sous l'influence de la baryte, en acides phénylacétique et oxalique;

5° En chauffant en tubes scellés pendant plusieurs heures, à 160 degrés, une molécule de mercure-diphényle avec deux molécules d'acide éthyloxalique : il se dégage, à l'ouverture des tubes, un mélange d'oxyde de carbone et de gaz carbonique, tandis que le contenu des tubes, après un lavage à l'eau, abandonne à l'éther une huile à odeur désagréable, bouillant vers 255 degrés, l'éther phénylglyoxylique;

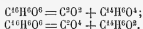
6° Lorsqu'on oxyde lentement l'acétophénone par le ferricyanure de potas-

sium, en présence d'un peu de potasse caustique; ou mieux, lorsqu'on saponifie, par une lessive concentrée de potasse, le nitrile de l'acide dioxydiphénylbutyrique,  $C^{12}H^{16}O^8$ , qui se forme dans cette réaction (Buchka et Irish).

Pour le préparer, on renferme le cyanure de benzoyle dans un tube avec 2,5 fois son volume d'acide chlorhydrique fumant et on abandonne le mélange à lui-même pendant quelques jours. Peu à peu, le cyanure se dissout, il se produit un liquide jaune et un dépôt de sel ammoniac; après cinq à six jours, on chauffe à 70 degrés, on ouvre le tube, on étend le contenu de son volume d'eau et on agite ensuite avec de l'éther; ce dernier dissout l'acide organique qui reste à l'évaporation sous forme d'un liquide épais. On passe par le sel potassique, qu'on précipite par un acide et on reprend par l'éther. Le résidu sirupeux de la solution éthérée se prend en une masse cristalline radiée, qu'on exprime et qu'on fait recristalliser une dernière fois dans l'éther ou dans l'eau (Claisen).

Il est en cristaux incolores, fusibles à 65-66 degrés (C.), solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; l'éther l'enlève à sa solution aqueuse.

Chauffé graduellement au-dessus de son point de fusion, il se décompose complètement; vers 250 degrés, il se fait un dégagement tumultueux de gaz carbonique et oxyde de carbone, et il passe dans le récipient un mélange d'acide benzoïque et d'essence d'amandes amères (C.) :



L'amalgame de sodium le réduit et le change en acide phénylglycollique, tandis que l'acide iodhydrique concentré et le phosphore donnent de l'acide  $\alpha$ -toluïque :



L'eau est sans action sur lui, même après une ébullition prolongée. L'acide sulfurique, à une douce chaleur, le dédouble en acide benzoïque et oxyde de carbone; l'acide azotique étendu le transforme lentement en acide benzoïque. L'hydroxylamine le convertit en acide isonitrophénylacétique.

Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique concentré à une solution benzinique, contenant du thiophénol, il se produit peu à peu une coloration rouge, puis bleu violet; par une affusion d'eau, la matière colorante reste dissoute dans la benzine, avec une couleur cramoisie. L'amide phénylglyoxylique, son éther et le dérivé nitré, se comportent de la même manière; il en est de même du cyanure de benzoyle.

L'acide phénylglyoxylique donne, avec le thiophénol, deux produits d'addition. Chauffé avec de la diméthylaniline et du chlorure de zinc, il engendre du tétraméthyldiamidotriphénylméthane, tandis qu'on obtient, avec le phénol et l'acide sulfurique, de la benzaurine.

L'acide phénylglyoxylique est un acide acétonique incomplet, qui se comporte vis-à-vis des bases comme un acide monobasique. Ses sels ont été étudiés par Claisen.

Le *sel d'ammonium*,  $C^{16}H^5(AzH^4)O^6$ , cristallise en larges feuillets jaunissant à la lumière.

Le *sel de potassium*,  $C^{16}H^5KO^6 + H^2O^2$ , obtenu en neutralisant l'acide libre par le carbonate de potassium, est en grandes tables quadratiques, transparentes, peu solubles à froid dans l'alcool.

Le *sel de sodium*, qui est anhydre lorsqu'on le dessèche sous la cloche sulfurique, est sous forme de petits prismes solubles dans l'alcool.

Le *sel de baryum*,  $C^{16}H^5BaO^6$ , préparé au moyen de l'acide libre et du carbonate de baryum, est assez soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool.

Le *sel de calcium*,  $2 C^{16}H^5CaO^6 + H^2O^2$ , se dépose d'une solution aqueuse en prismes aplatis, peu solubles dans l'eau. Il ne perd son eau de cristallisation que vers 150 degrés.

Le *sel de strontium*,  $2 C^{16}H^5SrO^6 + H^2O^2$ , est en petits prismes ou en feuillets assez solubles dans l'eau.

Le *sel de zinc*,  $C^{16}H^5ZnO^6 + H^2O^2$ , forme de petits prismes, très solubles dans l'eau, perdant leur eau de cristallisation à 100 degrés.

Le *sel de plomb*,  $C^{16}H^5PbO^6$ , se prépare en faisant digérer à une douce chaleur une solution aqueuse de l'acide avec du carbonate de plomb; la solution bouillante et filtrée laisse déposer par le refroidissement des mamelons cristallins. Suivant Buchka et Hübner, préparé par double décomposition au moyen d'une solution barytique, il est en petites aiguilles blanches, retenant un équivalent d'eau de cristallisation, qui se dégage à 160 degrés.

Le *sel de cuivre*,  $C^{16}H^5CuO^6$ , est en petits cristaux verts, fusibles vers 165 degrés, facilement solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent*,  $C^{16}H^5AgO^6$ , se précipite sous forme d'une poudre cristalline lorsqu'on ajoute de l'azotate d'argent dans une solution d'un sel alcalin. Avec le sel de potassium, sa solution aqueuse et chaude abandonne, par le refroidissement, des prismes aplatis. A la distillation sèche, il donne de l'acide benzoïque et un liquide huileux, soluble dans l'alcali; les vapeurs de brome fournissent également de l'acide benzoïque (C.).

Les éthers se préparent en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique de l'acide libre. On peut aussi prendre, pour point de départ, le cyanure de benzyle, qu'on dissout dans deux fois son poids d'alcool correspondant; en sursaturant par l'acide chlorhydrique et en refroidissant, l'éther formé est précipité par l'eau.

L'*éther méthylque*,  $C^2H^2(C^{16}H^6O^6)$ , est un liquide bouillant à 246-248 degrés.

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{16}H^6O^6)$ , qui a pour densité 1,121 à 17°,5, bout à 256-257 degrés, à 151-154 degrés sous une pression de 35 millimètres environ.

L'*éther propylique normal*,  $C^6H^6(C^{16}H^6O^6)$ , bout à 174 degrés, sous une pression de 60 millimètres.

L'*éther isobutylique*,  $C^8H^8(C^{16}H^6O^6)$ , bout à peu près à la même température sous une pression de 38 millimètres.



L'éther isoamylique,  $C^{10}H^{16}(C^{16}H^{5}O^6)$ , bout à 179-182 degrés, sous la pression de 40 millimètres.

Tous ces éthers se combinent au bisulfite sodique en formant des sels doubles, solides, bien cristallisés, solubles dans l'eau (C.).

On sait que l'acide pyruvique se transforme en éther  $\alpha$ -dichloropropionique sous l'action de l'alcool et du perchlorure de phosphore : l'acide phénylglyoxylique fournit, dans les mêmes conditions, l'éther de l'acide phényldichloracétique :



#### ACIDES NITROBENZOYLFORMIQUES.

Équiv...  $C^{16}H^5(AzO^4)O^6$ .

Atom...  $C^8H^5(AzO)^2O^3 = C^6H^4(AzO^2).CO.CO^2H$ .

#### 1<sup>o</sup> Acide ortho-nitré.

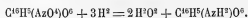


Fig. 186.

Il prend naissance lorsqu'on abandonne à froid un mélange d'acide chlorhydrique et de cyanure d'o-nitrobenzoyle. Il se fait d'abord un amide qu'on chauffe au bain-marie avec de la potasse étendue, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque; on acidifie avec de l'acide chlorhydrique et on extrait l'acide libre au moyen de l'éther.

Il cristallise en longues aiguilles capillaires, hydratées, fondant à 46-47 degrés, et restant aisément en surfusion. L'acide anhydre fond en se décomposant à 122-123 degrés, il est très soluble dans l'eau, surtout à chaud; il possède, ainsi que ses sels, une saveur amère (Shadwell).

Réduit par le sulfate ferreux, en solution alcaline, il se convertit en acide isatique ou *trioxindol*,  $C^{16}H^7AzO^6$ , qui est l'acide o-amido-phénylglyoxylique ou acide o-phénylglyoxylamique :



Cette réaction, découverte par Claisen et Shadwell, est intéressante au point de vue des relations qu'elle révèle parmi les nombreux corps qui appartiennent au groupe indigo. Enfin, le trioxindol a pour anhydride l'isatine :



et l'isatine conduit à la synthèse de l'indigotine (Baeyer).

Le trioxindol s'isole d'ailleurs en traitant à basse température son sel de plomb par l'hydrogène sulfuré, puis en évaporant dans le vide la liqueur filtrée. C'est une poudre à peine cristalline, soluble dans l'eau, se dédoublant en isatine et en eau dès qu'on chauffe sa solution.

L'acide o-nitrobenzoylformique se comporte vis-à-vis de la benzine et de l'acide sulfurique comme son générateur.

## 2° Acide m-nitré.



FIG. 187.

La synthèse de l'isatine par le cyanure-o-nitrobenzoïque a conduit Claisen à étudier les mêmes corps de la série *méta*, afin d'obtenir l'acide m-isatique.

Le cyanure correspondant se prépare d'ailleurs comme son isomère ortho, c'est-à-dire en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'acide m-nitrobenzoïque, et en distillant le chlorure formé sur du cyanure d'argent, sous pression réduite. On obtient ainsi un liquide jaune clair, que l'acide chlorhydrique fumant convertit à froid en un mélange d'acide nitrobenzoïque et d'amide acétonique. En dissolvant la masse dans la potasse faible, et en saturant par le gaz carbonique, l'acide se précipite. On chauffe ce dernier au bain-marie dans une lessive étendue, jusqu'à disparition de toute odeur ammoniacale, on sursature par l'acide chlorhydrique et on enlève l'acide organique au moyen de l'éther (Claisen et Thompson).

L'acide m-nitrophénylglyoxylique cristallise en prismes courts, se ramollissant vers 65 degrés pour fondre à 77-78 degrés; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il possède, ainsi que ses sels, une saveur amère.

Il donne avec la benzine contenant du thiophénol et l'acide sulfurique la même réaction que l'acide benzoylformique. Réduite par le sulfate de fer, la solution sodique fournit de l'acide azobenzoylformique.

Le sel de potassium cristallise dans l'alcool bouillant en petits prismes aplatis.

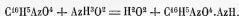
Le sel de baryum,  $2\text{C}^6\text{H}^4\text{Ba}(\text{AzO}^2)\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}^2$ , se dépose dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en petits mamelons blancs.

La solution de son sel potassique donne, avec le chlorure ferrique, un précipité jaune rouge; avec le nitrate mercurieux et l'acétate de plomb, des précipités blancs, solubles dans l'eau bouillante.

*Acide phénylisonitroso-acétique.*Équiv...  $C^{16}H^7AzO^6 = C^{16}H^4(AzH^3O^2)O^4$ .Atom...  $C^8H^7AzO^3 = C^6H^5.C(AzOH).CO^2H$ .

L'éther éthylique a été préparé par Gabriel en abandonnant pendant vingt-quatre heures un mélange équimoléculaire de phényloxylylate d'éthyle et de chlorhydrate d'hydroxylamine avec une demi-molécule de soude en solution alcoolique faible. A l'évaporation, il laisse une masse épaisse qui cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles incolores, brillantes, fusibles à 112-113 degrés. Cet éther est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique glacial, la benzine chaude; il est peu soluble dans la ligroïne et le sulfure de carbone.

En opérant de la même manière avec l'isatine, on obtient le nitroso-oxindol :



## II

## ACIDE ORTHO-ALDÉHYDOPHTALIQUE.

Équiv...  $C^{16}H^6O^0 = C^{16}H^6(O^2)(O^4)$ .Atom...  $C^8H^6O^3 = COH.C^6H^4.CO^2H$ .

FIG. 188.

SYN. — *Acide o-phénylène-glyoxylique.*

Lorsqu'on traite le phtalide par la vapeur de brome, vers 140 degrés, dans un appareil à reflux, l'éther enlève un produit de la réaction du bromophtalide,  $C^{16}H^5BrO^4$ , en atomes :



corps qui cristallise en petites lamelles incolores, fusibles à 85-86 degrés. L'eau le transforme en acide aldéhydophtalique; l'alcool, en éther aldéhydophtalique; l'ammoniaque, en amidophtalide; le permanganate, en acide phtalique,  $C^{16}H^6O^8$  (Racine).

Pour préparer l'acide, on chauffe au bain-marie le bromophtalide avec

cinq fois son poids d'eau; il se dépose une matière insoluble, qu'on sépare par la filtration, la liqueur filtrée abandonnant à l'éther l'acide aldéhydo-phtalique.

Colson et H. Gautier font bouillir avec de l'eau pendant douze heures, au réfrigérant ascendant, le pentachlorure o-xylénique,  $C^{16}H^5Cl^5$ , en ayant soin de neutraliser de temps en temps la liqueur. Lorsque le chlorure a disparu, on évapore à sec au bain-marie, on acidule et on agite avec l'éther; ce dernier s'empare de l'acide aldéhydique, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau. La réaction qui lui donne naissance est la suivante :



Ce corps est bien un dérivé *ortho*, car son sel sodique, oxydé par le permanganate de potassium, en solution alcaline, ne donne que de l'acide o-phtalique, fusible à 184 degrés (C. et G.).

Il cristallise en lamelles clinorhombiques, fusibles à 97 degrés (R.), 97°,2 (C. et G.), ayant pour densité 1,404, distillables, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; il réduit à chaud le nitrate d'argent ammoniacal. Sa solution acétique, additionnée de phénylhydrazine, laisse déposer des aiguilles incolores, fusibles à 105 degrés, à peine solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, ayant pour composition  $C^{28}H^{10}Az^2O^2$ .

Chauffé avec l'anhydride acétique, il engendre un anhydride mixte :



sans doute un *acétylphtalide*, qui cristallise dans le chloroforme en aiguilles incolores, fusibles à 64-63 degrés, non décomposables par l'eau chaude. Le même corps paraît se former lorsqu'on chauffe le dérivé bromé avec de l'acétate de sodium.

L'*aldoxime*,  $C^{16}H^7AzO^6$ , prend naissance lorsqu'on abandonne à la température ordinaire des solutions aqueuses d'hydroxylamine et d'acide libre :



Il cristallise en fines aiguilles incolores, fondant vers 120 degrés en se décomposant.

Une solution aqueuse, même très étendue, d'acide aldéhydo-phtalique, additionnée d'une solution d'urée, laisse déposer une uréide, à peine soluble à froid dans l'eau, l'alcool et l'éther, sous forme de fines aiguilles incolores.

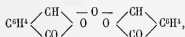
Les aldéhydo-phtalates sont pour la plupart incristallisables.

Le *sel de calcium*,  $C^{16}H^5CaO^6 + H^2O^2$ , est en prismes clinorhombiques, très solubles dans l'eau bouillante.

Le *sel d'argent*,  $C^{16}H^5AgO^6$ , cristallise dans l'eau chaude en fines aiguilles.

L'*éther méthylrique*,  $C^2H^2(C^{16}H^6O^6)$ , est en cristaux fusibles à 44 degrés (R.).

L'*éther diphtalidique*,  $C^{16}H^4O^4(C^{16}H^6O^6)$ , en atomes :



qui prend naissance, comme produit secondaire, dans la préparation de l'acide aldéhydophtalique, cristallise dans l'acide acétique en aiguilles incolores, fusibles à 221 degrés. Les alcalis le convertissent à chaud en acide o-aldéhydophtalique. Il est insoluble dans l'eau et ne réduit pas le nitrate d'argent ammoniacal.

L'*amidophtalide*,  $C^{16}H^7AzO^4$ , se forme lorsqu'on fait réagir le gaz ammoniac sur le bromophtalide en solution éthérée ou benzinique. Il cristallise dans l'eau chaude en aiguilles incolores, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine, fondant vers 167 degrés en se décomposant.

L'*anilide*,  $C^{16}H^4O^4(C^{12}H^7Az)$ , en atomes :



se prépare en mélangeant des dissolutions alcooliques d'acide libre et d'aniline en excès. Il se forme un dépôt cristallin, fusible à 174 degrés, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, donnant avec le brome un produit d'addition cristallisé (Racine).

### III

#### ACIDE TÉRÉPHTALALDÉHYDIQUE.

Équiv...  $C^{16}H^6O^6 = C^{16}H^6(O^2)(O^4)$ .

Atom...  $C^8H^3O^3 = COH.C^6H^4.CO^2H$ .



Fig. 189.

Il a été trouvé par Löw en oxydant par l'acide nitrique fumant le bromure de p-xylylène,  $C^{16}H^8Br^2$ . Vers 15 à 20 degrés, il se dégage du brome et on obtient un mélange assez complexe, contenant l'acide aldéhydique et de l'aldéhyde téréphtalique.

On le prépare plus facilement en chauffant au bain-marie une solution aqueuse et saturée de 4 parties d'aldéhyde téréphtalique, à laquelle on ajoute une solution sulfurique contenant 3 parties de permanganate de potassium. L'al-

déhyde acide, qui se dépose par le refroidissement, est séparé de l'aldéhyde non attaqué par une solution de carbonate sodique; on précipite par l'acide chlorhydrique, et on reprend le précipité par le chloroforme, qui laisse de côté l'acide téréphtalique formé simultanément dans la réaction.

L'acide téréphtalaldéhydrique cristallise dans l'eau en aiguilles fusibles à 246 degrés, sublimables en petites aiguilles; il est peu soluble dans l'éther et dans le chloroforme, encore moins dans l'eau froide. Il ne réduit que difficilement le nitrate d'argent ammoniacal, ne donne avec l'ammoniaque aucun dérivé analogue à l'hydrobenzamidé, ni aucune réaction avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium. Chauffé avec la diméthylaniline et le chlorure de zinc, il fournit le sel zincique de l'acide carboné du leucodérivé du vert de malachite. Sa combinaison avec la phénylhydrazine fond à 226 degrés.

Le sel de baryum est soluble dans l'eau, tandis que le sel d'argent est à peine soluble.

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{16}H^{16}O^6)$ , préparé à l'aide de l'alcool, de l'acide libre et du gaz chlorhydrique, réduit rapidement le nitrate d'argent ammoniacal.

#### ACIDES NITROTÉRÉPHTALALDÉHYDIQUES.

Équiv...  $C^{16}H^4AzO^{10} = C^{16}H^4(AzO^4)O^6$ .

Atom...  $C^8H^5AzO^5 = CHO.C^8H^3(AzO^2).CO^2H$ .

##### 1° Acide orthonitré.



FIG. 190.

Il prend naissance, ainsi que le suivant, lorsqu'on nitre l'acide libre à la manière de l'aldéhyde nitrotéréphtalique. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 184 degrés.

##### 2° Acide métanitré.



FIG. 191.

L'eau bouillante l'abandonne en prismes quadrangulaires, fusibles à 160 degrés. Il est peu soluble à froid, très soluble dans l'alcool et dans l'éther,

beaucoup moins dans la benzine et le chloroforme. Il donne avec l'acétone et la soude la réaction de l'acide indigocarbone.

## BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES  $C^{16}H^{10}O^6$ .

- BUCHKA. — Formation d'acide formobenzoylique en partant du cyanure de benzyle. *Soc. chim.*, XLVIII, 285.
- BUCHKA et HÜBNER. — Acide phénoxylique. *Soc. chim.*, XXVIII, 367.
- BUCHKA et IRISH. — Action du ferricyanure de potassium sur l'acétophénone : acide phénylglyoxylique. *Soc. chim.*, XLVIII, 383.
- CLAISEN. — Recherches sur les cyanures d'acides organiques : découverte de l'acide phénylglyoxylique. *Soc. chim.*, XXXI, 446; XXXIII, 316; XXXVIII, 366.
- Nouvelles recherches sur l'acide phénylglyoxylique. *Soc. chim.*, XXXIV, 297.
- CLAISEN et MORLEY. — Préparation de l'acide phénylglyoxylique. *Soc. chim.*, XXXII, 312.
- CLAISEN et THOMPSON. — Sur l'acide m-isatique ou m-amidophénylglyoxylique et sur l'acide m-nitrophénylglyoxylique. *Soc. chim.*, XXXIV, 298.
- CLAISEN et SHADWELL. — Synthèse de l'isatine : acide ortho-nitro-phénylglyoxylique. *Soc. chim.*, XXXV, 322.
- COLSON et H. GAUTIER. — Sur quelques dérivés xyléniques : acide o-phénylène-glyoxylique. *Soc. chim.*, XLV, 506.
- GABRIEL. — Composés nitrés de la série aromatique : phénylisonitrosoacétate d'éthyle. *Soc. chim.*, XLI, 68.
- HUNRUS et ZINCKE. — Sur le phénylglycol ou alcool styrolénique : acide phénylglyoxylique. *Soc. chim.*, XXX, 198.
- LÖW (W.). — Action de l'acide nitrique fumant sur le bromure de p-xylène. *Soc. chim.*, XLVI, 14.
- Sur l'aldéhyde téréphtalique et l'acide téréphtalaldéhydique. *Soc. chim.*, 846.
- RACINE. — Sur l'acide aldéhydophtalique. *Soc. chim.*, XLIX, 524.
- Dérivés de l'acide aldéhydophtalique. *Soc. chim.*, I, 419.
- ROSER. — Synthèses d'acides acétoniques et aromatiques. *Soc. chim.*, XXXVI, 450; XXXVII, 69.
- SPIEGEL. — Sur les acides vulpique et pulvique : formation d'acide phénylglyoxylique. *Soc. chim.*, XXXVII, 225.

## II

ACIDES  $C^{18}H^8O^6$ .

## I

## ACIDE ORTHOCOUMARIQUE.

Équiv...  $C^{18}H^8O^6 = C^{18}H^8(\underline{H^2O^2})O^4$ .Atom ...  $C^9H^4O^3 = OH.C^6H^4.CH : CH.CO^2H$ .

FIG. 193.

SYN. — *Acide o-oxycinnamique.*

Il a été trouvé par Zwenger dans le mélilot (*Melilotus officinalis*, Lég.), et dans les feuilles de faham (*Angræcum fragrans*, Orchidées). Il a été obtenu dès l'année 1842, par Delalande, en traitant la coumarine par une lessive bouillante de potasse caustique, réactif qui peut être avantageusement remplacé par de l'alcoolate de sodium en solution concentrée (Ebert). E. Fischer arrive au même résultat en réduisant par l'acide azoteux l'acide o-amidocinnamique, en solution chlorhydrique : il se produit du chlorhydrate amidocinnamique, puis de l'azotate diazocinnamique, dernier sel que l'eau bouillante convertit en acide o-coumarique. Tiemann et Herzfeld décomposent à chaud par les alcalis étendus l'acide acétyl-o-coumarique.

Pour le préparer, Ebert ajoute 10 grammes de coumarine à 70 centimètres cubes d'alcool contenant 3<sup>gr</sup>,5 de sodium ; après une heure ou deux d'ébullition au bain de sable, dans un appareil à reflux, on chasse l'alcool et on précipite par l'acide chlorhydrique. Le précipité est transformé en sel sodique, qu'on épuise par l'éther et qu'on décompose ensuite par un acide.

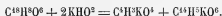
Fischer et Kuzel ajoutent un peu moins que la quantité théorique de nitrite de sodium dans une solution refroidie formée de 1 partie d'acide o-amidocinnamique, 30 parties d'eau et 1 partie d'acide sulfurique ; on chauffe ensuite à l'ébullition. Le précipité est purifié par cristallisation dans l'eau.

Delalande fait bouillir la coumarine avec une dissolution concentrée de potasse, ajoute de l'eau au résidu et précipite par un acide. On purifie l'acide en le faisant cristalliser dans l'eau bouillante. Cette préparation est assez délicate : si on chauffe trop peu, une grande partie de la coumarine n'est pas transformée ;



si on chauffe trop, le coumarate est partiellement décomposé. Il faut faire bouillir la coumarine avec un excès de potasse très concentrée, jusqu'à ce qu'un faible refroidissement solidifie tout le produit (Zwenger).

L'acide o-coumarique cristallise en longues aiguilles brillantes ou en lamelles transparentes, fusibles à 207-208 degrés (Perkin). Il est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau bouillante et dans l'alcool, très peu soluble dans l'éther pur, insoluble dans le chloroforme et dans le sulfure de carbone; il n'est pas volatil dans la vapeur d'eau, mais on peut le sublimer lorsqu'on le chauffe avec précaution entre deux verres de montre; chauffé plus fortement, il émet des vapeurs odorantes et laisse comme résidu une matière résineuse (D.); à la distillation, il donne une grande quantité de phénol. Projeté peu à peu dans de la potasse en fusion, il se dédouble en acides acétique et salicylique :



Il donne avec l'ammoniaque et les alcalis un liquide jaunâtre, qui paraît coloré en vert par réflexion.

Il peut fixer directement une molécule d'hydrogène pour se transformer en acide métilotique. A cet effet, on le chauffe au bain-marie pendant trois quarts d'heure avec 40 parties d'eau et autant d'amalgame de sodium; on acidule la solution et on l'épuise par l'éther (Tiemann et Herzfeld).

Il se dissout dans l'acide bromhydrique en reproduisant de la coumarine. Mis en suspension dans le sulfure de carbone, il absorbe lentement une molécule de brome; le produit qui reste en suspension est-il dissous dans l'éther pur, une addition de sulfure de carbone détermine la formation d'un précipité blanc, cristallin, qui se décompose lentement à froid, rapidement à chaud, avec dégagement d'acide bromhydrique, pour laisser finalement de la  $\beta$ -dibromocoumarine, fusible à 177 degrés (Ebert). Avec le persulfure de phosphore, on obtient de la thiocoumarine.

#### ORTHO-COUMARATES.

Les orthocoumarates ont été étudiés par Zwenger.

Les solutions alcalines sont fluorescentes. La solution ammoniacale ne précipite pas les sels de baryum; elle donne avec les sels ferriques un précipité jaune ou jaune rougeâtre.

Le *sel de baryum*,  $2C^{18}H^7BaO^6 + H^2O^2$ , se prépare en saturant l'acide libre par le carbonate de baryum ou par l'eau de baryte. Il est en prismes jaunes, mamelonnés, solubles dans l'eau; sa solution aqueuse est neutre et fluorescente. Il commence à se décomposer vers 100 degrés, en perdant son eau de cristallisation.

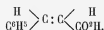
Le *sel de plomb*,  $C^{18}H^7PbO^6$ , s'obtient à l'état cristallin en décomposant la solution ammoniacale par l'acétate de plomb; un excès de réactif le dissout à chaud et l'abandonne par le refroidissement en cristaux jaunes, grenus, que l'eau bouillante convertit en un sel basique, jaune; ce dernier s'obtient d'ail-

leurs directement avec le sous-nitrate de plomb. Chauffé seul, il fournit de la coumarine, comme le sel suivant.

Le *sel de zinc*,  $C^{18}H^7ZnO^6$ , est en fines aiguilles, à réaction acide, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles à chaud.

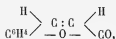
Le *sel d'argent*,  $C^{18}H^7AgO^6$ , est un précipité blanc, volumineux, à peine soluble dans l'eau. Chauffé entre deux verres de montre, il fournit de l'acide coumarique.

D'après Wislicenus, l'acide coumarique peut donner naissance avec les iodures alcooliques à deux séries de dérivés alkylés, les séries  $\alpha$  et  $\beta$ . La première s'obtient avec la coumarine et les iodures alcooliques, en présence du carbonate sodique; à l'ébullition, on obtient les isomères- $\beta$ , lesquels se forment également en attaquant les éthers de l'aldéhyde salicylique par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium. En fixant de l'hydrogène, les deux séries ne donnent que des dérivés de l'acide mélilotique, tandis que le brome engendre deux séries isomériques; enfin, à l'oxydation, on obtient les mêmes produits dans les deux cas. Wislicenus, par exemple, admet que l'acide cinnamique a pour schéma atomique :

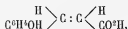


Dans les dérivés- $\alpha$ , le corps substitué vient se placer près du *carboxyle*, et à côté du *phényle* dans les dérivés- $\beta$ .

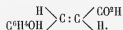
De même, la coumarine :



est l'anhydride interne d'un acide oxycinnamique, l'*acide coumarique* :



tandis que l'acide o-coumarique doit être représenté par le schéma suivant :



En un mot, dans la série  $\alpha$ , les groupes phényle et carboxyle sont voisins, tandis qu'ils sont diamétralement opposés dans la série  $\beta$ , celle-ci renfermant les composés les plus stables.

## ACIDES MÉTHYL-O-COUMARIQUES.

Équiv...  $C^{18}H^6(C^2H^4O^2)O^4$ .Atom...  $C^{10}H^{10}O^3 = CH^3O.C^6H^4.CH : CH.CO^2H$ .1° *Acide-α.*

FIG. 193.

SYN. — *Acide α-méthylorthoxyphénylacrylique.*

Cet acide-alcool de phénol a été préparé par Perkin, en 1877, en chauffant à 150 degrés la coumarine avec deux molécules de soude et une molécule d'iodure de méthyle.

Il cristallise en prismes monocliniques, fusibles à 88-89 degrés, plus ou moins solubles dans la ligroïne, l'acide acétique et l'alcool. Soumis à l'action de la chaleur, il se transforme en son isomère. Oxydé par le permanganate, il donne de l'acide méthylsalicylique.

Le *sel sodique* est une masse gommeuse, très soluble dans l'eau.

Le *sel de baryum*,  $C^{20}H^9BaO^6$  (à 100 degrés), cristallise en prismes déliés.

Le *sel d'argent*,  $C^{20}H^9AgO^6$ , est une poudre cristalline.

L'*éther méthylique*,  $C^2H^2(C^{20}H^{10}O^6)$ , en atomes :



est un liquide qui bout à 275-276 degrés, ayant pour densité 1,4404 à 15 degrés et 1,4277 à 30 degrés (P.).

2° *Acide-β.*

Obtenu par Perkin en chauffant à 175 degrés un mélange formé de 2 parties d'éther méthylique de l'aldéhyde salicylique avec une partie d'acétate de sodium et 3 parties d'anhydride acétique.

Il cristallise dans l'alcool en prismes déliés, appartenant au système monoclinique, fusibles à 182-183 degrés, assez solubles dans l'alcool. L'amalgame de sodium le transforme dans l'éther méliotique correspondant; oxydé par le

permanganate de potassium, il donne de l'acide méthylsalicylique (Tiemann et Will).

Le sel sodique est cristallisable.

L'éther méthylique,  $C^2H^2(C^{20}H^{10}O^6)$ , est un liquide huileux, bouillant à 293 degrés, ayant pour densité 1,4486 à 15 degrés et 1,4362 à 30 degrés (P.).

#### ACIDES ÉTHYL-O-COUMARIQUES.

Équiv...  $C^{22}H^{12}O^6 = C^{18}H^8(C^4H^4O^2)O^4$ .

Atom...  $C^{44}H^{12}O^3 = C^2H^2O.C^4H^4.CH : CH.CO^2H$ .

#### 1° Acide- $\alpha$ .



FIG. 194.

Syn. — Acide éthylcoumarinique.

Obtenu synthétiquement par Perkin avec la coumarine, la soude et l'iodure d'éthyle.

On dissout dans l'alcool absolu 3<sup>gr</sup>,2 de sodium et 10 grammes de coumarine, on ajoute 12 grammes d'iodure d'éthyle, on fait bouillir pendant quelques heures et on distille : le résidu devient cristallin par le refroidissement ; la solution aqueuse, additionnée d'acide chlorhydrique, fournit l'acide éthylé, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante (Ebert).

Il cristallise dans l'eau en lamelles incolores ; dans l'alcool, en grandes tables brillantes, fusibles à 103-104 degrés (P.), à 101-102 degrés (E.). Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble à chaud, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Soumis à l'action de la chaleur, il laisse dégager de l'acide carbonique vers 230 degrés et donne vers 330 degrés un produit huileux qui se concrète dans le récipient ; le produit soluble dans la soude est l'isomère- $\beta$ . Avec l'amalgame de sodium, il donne de l'acide éthylmélilotique, identique avec celui qu'on obtient dans l'éthylation de l'acide mélilotique.

Oxydé par le permanganate de potassium, il donne, comme son isomère, de l'aldéhyde éthylsalicylique et de l'acide éthylsalicylique (E.).

Le sel de calcium,  $C^{22}H^{14}CaO^6 + H^2O^2$ , cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles étoilées, brillantes. 100 parties d'eau, à 210 degrés, dissolvent 2,15 de sel anhydre.

Le *sel de baryum*,  $C^{22}H^{11}BaO^6 + H^2O^3$ , cristallise dans l'alcool en aiguilles brillantes, fines, peu solubles à froid dans ce véhicule.

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{22}H^{12}O^6)$ , est un liquide bouillant à 290-291 degrés, ayant pour densité 1,084 à 15 degrés et 1,074 à 30 degrés (P.).

## 2° Acide- $\beta$ .

SYN. — *Acide éthylcoumarique*.

Perkin l'a préparé en chauffant à 160 degrés l'éther de l'aldéhyde salicylique avec de l'acétate de sodium et de l'anhydride acétique.

Il cristallise dans l'alcool aqueux en longues aiguilles incolores, soyeuses, fusibles à 132 degrés (E.), peu solubles, même à chaud.

Le *sel de calcium*,  $C^{22}H^{11}CaO^6 + H^2O^3$ , est en grandes aiguilles, dures, encore moins solubles que son isomère, car 100 parties d'eau à 21 degrés ne dissolvent que 0,43 de sel anhydre.

Le *sel de baryum*,  $C^{22}H^{11}BaO^6 + H^2O^3$ , cristallise dans l'alcool en grandes aiguilles, brillantes, très solubles dans l'eau.

Il peut cristalliser avec deux molécules d'eau : il est alors en cristaux mamelonnés, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool (E.).

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{22}H^{12}O^6)$ , est un liquide bouillant à 302-304 degrés (P.).

Les acides  $\alpha$  et  $\beta$  donnent avec le brome un seul et même dérivé d'addition,  $C^{22}H^{12}Br^2O^6$ , corps peu soluble dans le sulfure de carbone, qui l'abandonne en petits cristaux fusibles à 155 degrés. Cette identité existe d'ailleurs, contrairement à l'assertion de Perkin, pour les deux acides méthylcoumariques qui fondent à 162 degrés et se dissolvent dans 40 parties de sulfure de carbone (Ebert).

### ACIDE ACÉTOUCOMARIQUE.

Équiv...  $C^{22}H^{10}O^8 = C^{18}H^6(C^4H^4O^4)O^4$ .

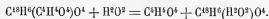
Atom...  $C^{14}H^{10}O^4 = C^3H^3O^2.C^6H^4.C^5H^3.CO^2H$ .

SYN. — *Acide acétyl-o-coumarique*.

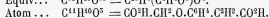
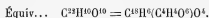
Acide-éther de phénol préparé synthétiquement par Tiemann et Herzfeld en faisant réagir sur l'aldéhyde salicylique un mélange d'acétate sodique et d'anhydride acétique. On chauffe à une douce chaleur, pendant quelques heures, 3 parties d'aldéhyde, 5 parties d'anhydride et 4 parties d'acétate. Le produit, qui se prend en masse cristalline par le refroidissement, est-il traité par l'eau, on obtient une huile à odeur de coumarine et d'acide acétique; en agitant avec du carbonate sodique la solution étherée, celle-ci retient la coumarine, tandis que

la solution alcaline, acidulée avec de l'acide chlorhydrique, cède à l'éther l'acide acétylé.

Il cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles incolores, fusibles à 146 degrés (non corr.), solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau froide. Bouilli pendant longtemps avec de l'eau, ou même avec une solution étendue de carbonate sodique, il se dédouble en acides acétique et o-coumarique :



## ACIDE ORTHO-COUMAROXYACÉTIQUE.



Préparé synthétiquement par Rössing en chauffant doucement 1 partie d'acide o-aldéhydrophénoxyacétique,  $C^{18}H^8O^8$ , avec 5 parties d'anhydride acétique et 3 parties d'acétate de sodium :

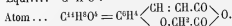
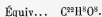


Il cristallise dans l'eau en aiguilles fusibles à 190 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, la benzine, le chloroforme, l'alcool et l'éther.

C'est un corps incomplet, analogue à l'acide cinnamique, car il fixe à froid une molécule de brome pour former un dérivé dibromé,  $C^{22}H^{10}Br^2O^{10}$ , auquel la potasse alcoolique enlève deux molécules d'acide bromhydrique pour former un acide de la nature de l'acide phénylpropionique.

Le sel d'argent est peu soluble dans l'eau.

## ANHYDRIDE O-COUMAROXYACÉTIQUE.



Se prépare en chauffant pendant quelques minutes une solution de l'acide précédent avec un soluté concentré d'acide phosphorique. On lave à l'eau le produit de la réaction et on le fait cristalliser dans l'alcool faible.

Il est en cristaux fusibles à 176 degrés, dégageant à chaud des vapeurs à odeur de cannelle. Il est peu soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. C'est un corps incomplet qui fixe du brome et qui reproduit son générateur sous l'influence des alcalis (R.).

**Coumarine.**Équiv...  $C^{18}H^6O^4$ .Atom...  $C^9H^6O^3 = C^6H^4 \begin{cases} O - CO \\ CH : CH. \end{cases}$ SYN. — *Anhydride o-coumarique.***HISTORIQUE. — SYNTHÈSE. — PRÉPARATION.**

Les fèves Tonka (*Coumarouna odorata*, Lég.) se recouvrent d'une matière cristalline, blanche, odorante, qui fut considérée par Vogel comme de l'acide benzoïque. Dans son *Histoire des drogues simples* (1820), Guibourt reconnut « que cette substance n'était ni de l'acide benzoïque, ni du camphre, mais une substance particulière, qui devait prendre rang parmi les produits immédiats des végétaux ». Il lui donne le nom de *coumarine* (t. III, 351).

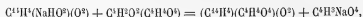
La coumarine existe soit à l'état libre, soit à l'état de combinaison avec l'acide mélilotique, dans beaucoup de végétaux aromatiques : l'aspérule odorante (*Asperula odorata*), l'*Anthoxanthum odoratum*, les feuilles de faham (*Angræcum fragrans*), les fleurs de mélilot (*Melilotus officinalis*), l'*Aceras anthropophora* (Orchidées).

La coumarine a été étudiée par Delalande, Fittig, Herzfeld, Tiemann, Zwen-ger. Sa synthèse, ainsi que celle de ses homologues, a été réalisée par Perkin en 1867.

Pour l'extraire des fèves Tonka, on fait avec celles-ci convenablement divisées une teinture avec de l'alcool à 90 degrés. A l'évaporation, il reste un extrait qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante, en présence d'un peu de noir animal lavé. Le rendement est de 1,4 pour 100.

La coumarine se forme dans plusieurs réactions :

1° Lorsqu'on chauffe l'aldéhyde salicylique sodé,  $C^{14}H^5NaO^4$ , avec de l'anhydride acétique, ou encore plus simplement, lorsqu'on fait bouillir l'aldéhyde salicylique avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium. Il se fait d'abord de l'aldéhyde acétosalicylique :



lequel perd ensuite une molécule d'eau (Perkin) :

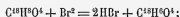


2° Dans la déshydratation indirecte de l'acide coumarique, en chauffant par exemple l'acide acétylorthocoumarique au-dessus de son point de fusion (Herzfeld et Tiemann) :



Méthode employée industriellement pour préparer la coumarine des parfumeurs, l'acide acétylé étant formé synthétiquement au moyen de l'aldéhyde salicylique ;

3° Dans la réaction de l'acide bromhydrique sur l'acide coumarique (Ebert), ou encore par l'action des vapeurs de brome, vers 170 degrés, sur l'anhydride mélilotique (Hochstetter) :



4° Lorsqu'on fait réagir à une température élevée l'acide sulfurique, le chlorure de zinc ou tout autre déshydratant, sur un mélange de phénol et d'acide malique; il se sépare de l'eau et de l'oxyde de carbone :



En remplaçant le phénol ordinaire par d'autres phénols, on obtient d'autres coumarines. Avec la résorcine, on a l'ombelliférone,  $C^{18}H^8O^6$ ; avec le pyrogallol, la daphnétine,  $C^{18}H^8O^8$  (Pechmann).

Tiemann et Herzfeld ont modifié ainsi qu'il suit le mode synthétique de préparation de la coumarine d'après le procédé de Perkin : on chauffe au bain-marie 3 parties d'aldéhyde salicylique, 5 parties d'anhydride acétique et 4 parties d'acétate de sodium sec. Traité par l'eau, le produit de la réaction abandonne un mélange huileux de coumarine et d'acide, qu'on isole en épuisant par l'éther et en agitant la solution étherée avec une solution de carbonate sodique. Décomposée par un acide, la solution alcaline laisse déposer des aiguilles blanches d'acide acétylorthocoumarique, tandis que l'éther donne de la coumarine à l'évaporation. Chauffé un peu au-dessus de son point de fusion, l'acide acétylé dégage des vapeurs d'acide acétique et il reste un liquide huileux qui abandonne à l'éther de la coumarine, après lui avoir enlevé par le carbonate sodique l'acide non décomposé.

#### PROPRIÉTÉS.

La coumarine cristallise dans l'éther en lames rectangulaires ou en gros prismes qui paraissent appartenir au système orthorhombique (La Provostaye); elle fond à 67 degrés (Zwenger) et bout à 290-290°,5 (Perkin). Ses cristaux, qui sont durs et craquent sous la dent, possèdent une odeur très agréable et une saveur brûlante. Elle est très peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en fines aiguilles, d'une blancheur éclatante; elle est soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool.

Elle se dissout sans altération dans les acides étendus, même bouillants, tandis que l'acide sulfurique concentré la charbonne. L'acide azotique fumant la transforme en nitro-coumarine; avec celui du commerce, après une ébullition prolongée, on obtient de l'acide carbazotique. L'acide chlorhydrique à



froid ou à chaud, l'ammoniaque gazeuse ou en dissolution n'ont aucune action sur elle (Delalande).

A une douce chaleur, une solution de potasse la dissout rapidement, la liqueur se colore en jaune, perd son odeur et l'abandonne intacte par l'addition d'un acide; mais avec une dissolution concentrée et bouillante, les acides précipitent de l'acide coumarique, tandis que la potasse fondante fournit de l'acide salicylique (Delalande). L'eau de baryte la dissout aussi à l'ébullition, sans que l'éther puisse s'en emparer; cependant la dissolution ne renferme point d'acide coumarique, car un courant de gaz carbonique précipite de la coumarine et du carbonate de baryum (Ebert), ce qui indique qu'elle peut se combiner avec les bases (Williamson). Sa solution aqueuse ne donne aucun précipité avec les sels métalliques, même avec l'acétate de plomb. Elle ne donne aucune combinaison azotée avec l'hydroxylamine (Spegler). Le persulfure de phosphore la transforme en thiocoumarine,  $C^{18}H^6S^2O^2$ . L'amalgame de sodium, en solution aqueuse, la convertit en acide mélilotique,  $C^{18}H^{10}O^6$ ; avec un excès de coumarine, en solution alcoolique, il y a formation d'acide hydrocoumarique,  $C^{26}H^{18}O^{12}$ .

Elle absorbe directement le brome, donne avec l'acide bromhydrique un produit d'addition fort instable, susceptible de cristalliser au voisinage de zéro (Ebert). En dissolution alcoolique, elle engendre avec l'iode une matière cristalline d'un vert bronzé, avec des reflets dorés (Delalande); mais il ne se produit pas d'iodoforme avec l'iode et la potasse. Ni l'anhydride acétique, ni le chlorure d'acétyle n'engendrent de dérivés acétylés (Schiff).

Le *dérivé sodique*,  $C^{18}H^6O^4 \cdot 2NaHO^2$  (à 120 degrés), est déliquescent. A 150 degrés, il se transforme en  $C^{18}H^6O^4 \cdot 2NaO$ ; l'acide carbonique le décompose lentement en reproduisant la coumarine.

Le *dérivé barytique*,  $C^{18}H^6O^4 \cdot 2BaHO^2$ , est gommeux, déliquescent.

Le *dérivé plombique*,  $C^{18}H^6O^4 \cdot 4PbO$ , obtenu en précipitant la combinaison sodique par le nitrate de plomb, est une masse jaune, soluble dans un excès de réactif.

Le *dérivé argentique*,  $C^{18}H^6O^4 \cdot 2AgO$ , est sous forme d'une masse pulvérulente, jaunâtre.

#### DÉRIVÉS DE LA COUMARINE.

##### *Dicoumarine.*

Équiv...  $C^{36}H^{10}O^8 = C^{18}H^5O^4(C^{18}H^6O^4)$ .

Atom...  $C^{18}H^{10}O^4 = C^8H^4 \left\langle \begin{array}{c} O. CO.C.O \\ CH:C.C:CH \end{array} \right\rangle C^6O^4$ .

Produit de condensation obtenu par Fittig et Dyson en faisant réagir l'aldéhyde salicylique sur l'acide succinique :



On chauffe pendant longtemps à 100-120 degrés un mélange équimoléculaire d'aldéhyde, de succinate de sodium sec et d'anhydride acétique. Le produit de la réaction est enlevé par l'éther.

La dicoumarine est un corps très stable, fusible au delà de 330 degrés; elle ne se dissout guère avec quelque facilité que dans l'acide acétique bouillant. Elle n'est pas attaquée à froid par les alcalis; par fusion avec la potasse, elle donne de l'acide salicylique.

Elle se dissout à la longue dans la soude bouillante et l'acide chlorhydrique la précipite de la solution; toutefois, si la neutralisation a lieu dans un mélange réfrigérant, le précipité est soluble dans le carbonate sodique, mais il se transforme rapidement en dicoumarine. La solution alcaline est-elle étendue d'eau et traitée par l'amalgame de sodium, elle fournit un précipité stable, soluble dans le carbonate de soude, constituant l'*acide hydrocoumarique*,  $C^{36}H^{44}O^{10}$ .

Chauffé à 130 degrés, cet acide se dédouble en eau et en *hydrodicoumarine*.

### *Hydrodicoumarine.*

Équiv...  $C^{36}H^{42}O^8$ .

Atom...  $C^{48}H^{42}O^4 = C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} O. CO CO. O \\ CH. C. CH. CH^2 \end{array} \right\rangle C^6H^4$ .

L'hydrodicoumarine est un corps cristallin, sublimable en aiguilles, fusibles à 256 degrés. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les alcalis ne la dissolvent qu'à chaud en donnant des hydrodicoumarates.

L'*acide tétrahydrodicoumarique*,  $C^{36}H^{48}O^{12}$ , qui est le produit final de l'action de l'amalgame en excès sur la dicoumarine dissoute dans la soude, se transforme à 100 degrés en *tétrahydrodicoumarine*,  $C^{36}H^{44}O^8$ , corps sublimable qui possède à chaud l'odeur de la coumarine, et qui cristallise dans le chloroforme en aiguilles fusibles à 222-224 degrés.

### *Coumarine mélilotique.*

Équiv...  $C^{36}H^{46}O^{10} = C^{48}H^6O^4(C^{18}H^{40}O^6)$ .

Atom...  $C^{48}H^{46}O^5 = C^9H^6O^4.C^9H^{40}O^6$ .

D'après Zwenger et Bodenbender, ce n'est pas la coumarine, mais la combinaison ci-dessus qu'on trouve dans le mélilot. On fait bouillir ce dernier avec de l'eau, on évapore le décocté au bain-marie, et on épuise avec de l'éther. La liqueur éthérée laisse à l'évaporation une masse verte, cristalline, qui se dissout presque complètement dans l'eau bouillante.

Après une cristallisation nouvelle dans de l'eau acidulée, on obtient des tables rhomboïdales ou des aiguilles soyeuses, si la cristallisation est rapide; c'est la coumarine mélilotique.

Elle est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool et dans

l'éther, d'un goût à la fois amer et aromatique. Elle fond à 128 degrés, et même à 98 degrés dans une quantité d'eau insuffisante pour la dissoudre; on obtient une huile incolore, qui se fond par le refroidissement en une masse cristalline.

Chauffée graduellement, elle émet d'abord fortement l'odeur de la coumarine, puis celle de l'essence de cannelle. Traitée par l'ammoniaque, elle est décomposée: l'acide mélilotique passe dans la solution et la coumarine reste comme résidu.

La solution aqueuse est acide. Elle précipite l'acétate de plomb en blanc jaunâtre et le perchlorure en rouge brun; les autres sels métalliques sont sans action; enfin elle réduit à l'ébullition le nitrate d'argent ammoniacal (Z. et B.).

#### *Chlorure de coumarine.*

Équiv...  $C^{18}H^6O^4.Cl^2.$

Atom...  $C^9H^3O^2.Cl^2.$

Obtenu par Perkin en faisant passer un courant de chlore dans une solution chloroformique de coumarine.

Liquide sirupeux, peu stable, qui se décompose à chaud, ou mieux avec la potasse alcoolique en acide chlorhydrique et  $\alpha$ -chlorocoumarine.

#### *Bromure de coumarine.*

Équiv...  $C^{18}H^6O^4.Br^2.$

Atom...  $C^9H^3O^2.Br^2.$

On ajoute 14 parties de coumarine dans une dissolution sulfocarbonique contenant 16 parties de brome et on fait cristalliser le produit de la réaction dans l'alcool (P.).

Il est en prismes pointus, fusibles à 105 degrés, perdant leur brome à 120 degrés (Fittig et Ebert); il est soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone. La potasse alcoolique le dédouble en acide bromhydrique et  $\alpha$ -bromocoumarine. Bouilli avec beaucoup d'eau, il reproduit son générateur, avec un peu de  $\beta$ -bromocoumarine et d' $\alpha$ -dibromocoumarine (E.).

#### *Coumaroxime.*

Équiv...  $C^{18}H^7AzO^4 = C^{18}H^6O^4.AzH.$

Atom...  $C^9H^7AzO^2 = C^9H^4 \begin{matrix} \text{CH:CH} \\ \text{O.C:Az.OH.} \end{matrix}$

On chauffe au bain-marie un mélange équimoléculaire de thiocoumarine et de chlorhydrate d'hydroxylamine, en solution alcoolique, tant qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré; on évapore l'alcool et on fait cristalliser le résidu dans l'eau bouillante.

Ce corps se dépose par le refroidissement en longues aiguilles blanches, fusibles à 131 degrés, à peine solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther et la benzine. Chauffée au-dessus de son point de fusion, elle dégage de l'ammoniaque. Par une ébullition longtemps soutenue avec l'acide chlorhydrique, elle reproduit ses générateurs (Tiemann).

La *combinaison éthylique, coumaroxime éthylique*,  $C^4H^4(C^{18}H^7AzO^4)$ , se forme lorsqu'on chauffe à l'ébullition, pendant quelques heures, au réfrigérant ascendant, un mélange de coumaroxime, d'éthylate sodique et d'iodure d'éthyle.

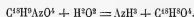
Lamelles incolores, fusibles à 50 degrés, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine, que l'acide chlorhydrique bouillant dédouble en coumaroxime et en chlorhydrate d'éthylhydroxylamine (éthoxylamine).

## DIHYDROCOUMAROXIME.

Équiv...  $C^{18}H^9AzO^4$ .

Atom...  $C^9H^9AzO^2 = C^6H^4 \begin{cases} CH^3, CH^3 \\ | \\ O. C : Az.OH. \end{cases}$

Ce composé paraît prendre naissance par l'action de l'amalgame de sodium et de l'eau sur la coumaroxime. Acidulé par l'acide sulfurique, le produit abandonné à l'éther une matière difficile à purifier, mais que l'acide chlorhydrique bouillant dédouble nettement en hydroxylamine et anhydride méliotique :



## COUMARINE PHÉNYLHYDRAZINIQUE.

Équiv...  $C^{30}H^{12}O^2$ .

Atom...  $C^{15}H^{12}O = C^6H^4 \begin{cases} CH : CH \\ | \\ O. C : Az^2H.C^6H^5. \end{cases}$

On chauffe un mélange de coumarine et de thiocoumarine, tant qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré, en présence de l'alcool ; on chasse ce dernier et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool bouillant.

Elle cristallise en aiguilles jaune d'or, fusibles à 143-144 degrés. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant, l'éther et la benzine (Tiemann).

L'aniline, en solution alcoolique, réagit également sur la thiocoumarine, mais la combinaison est peu stable, car elle se dédouble sous l'influence de l'eau froide en ses générateurs.

## THIOCOUMARINE.

Équiv...  $C^{16}H^6S^2O^2$ .Atom...  $C^9H^6SO = C^6H^4 \begin{array}{l} \text{CH:CH.CS.} \\ \text{O} \end{array}$ 

On chauffe à 120 degrés, au bain de parafine, un mélange à parties égales de coumarine et de pentasulfure de phosphore : la masse devenue homogène, on la laisse refroidir et on l'épuise par la benzine ; on chasse celle-ci et on fait bouillir le résidu avec de l'alcool à 96 degrés, étendu de son volume d'eau ; le dérivé sulfuré se dépose par le refroidissement. On peut remplacer dans cette préparation la coumarine par l'acide o-coumarique.

La thiocoumarine est en aiguilles jaune d'or, fusibles à 104 degrés. Elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Lorsqu'on la fait bouillir pendant quelque temps avec de la potasse alcoolique, l'acide chlorhydrique dégage de l'acide sulfhydrique et il se fait un dépôt de coumarine (T.).

## CHLOROCOUMARINES.

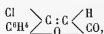
Équiv...  $C^{18}H^5ClO^4$ .Atom...  $C^9H^5ClO^3$ .1°  $\alpha$ -chlorocoumarine.

Elle se forme lorsqu'on décompose par la potasse alcoolique le dichlorure de coumarine. On peut aussi chauffer à 200 degrés 1 partie de coumarine avec 3 parties de perchlorure de phosphore, ajouter de l'eau au résidu liquide, coloré, qui se transforme en une masse cristalline pâteuse, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Au delà de 200 degrés, la masse se charbonne, et il en est de même vers 150 degrés, lorsqu'on emploie moitié moins de chlorure de phosphore.

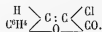
Elle cristallise en aiguilles aplaties, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau bouillante ; elle fond à 122-123 degrés. La potasse la décompose en bromure de potassium et acide coumalirique,  $C^{18}H^6O^6$ .

Perkin admet que le chlore est dans la chaîne acétique, tandis que l'isomère  $\beta$  le possède dans le groupe aromatique.

Alors l'isomère- $\alpha$  aurait pour schéma :



ou :



2° *Acide  $\beta$ -chlorocoumarique.*Équiv...  $C^{18}H^5ClO^4$ .Atom...  $C^9H^5ClO^2 = C^9H^3Cl.C^3H^2O^2$ .

On fait bouillir pendant quelques minutes l'hydrure de chlorosalicyl sodé avec un peu plus d'un équivalent d'anhydride acétique et on soumet à la distillation. Il passe d'abord de l'alcool acétique et de l'anhydride, puis de la chlorocoumarine qui cristallise dans le col de la cornue; à ce moment, on change de récipient et on chauffe jusqu'à ce que l'acétate sodique commence à se décomposer. On purifie les cristaux par cristallisation dans l'alcool.

La chlorocoumarine est en cristaux soyeux, à peine solubles dans l'eau, même à chaud, peu solubles à froid dans l'alcool et dans l'éther, très solubles dans la benzine et le sulfure de carbone. Chauffée graduellement, elle commence à se sublimer avant son point de fusion, qui est de 162 degrés; elle bout à une température plus élevée et se sublime difficilement dans la vapeur d'eau. La potasse la dissout lentement à froid, sans paraître l'altérer; par une ébullition prolongée avec une lessive concentrée, elle fournit de l'acide chlorocoumarique, tandis que la potasse fondante donne de l'acide chlorosalicylique. Sa solution aqueuse ne prend qu'une teinte jaunâtre par le perchlorure de fer (Baesecke).

## TÉTRACHLOROCOUMARINE.

Équiv...  $C^{18}H^2Cl^4O^4$ .Atom...  $C^9H^2Cl^4O^2$ .

Lorsqu'on dirige un courant de chlore dans du perchlorure de carbone tenant en dissolution de la coumarine et un peu d'iode, il se fait un corps oléagineux qui, après purification, se présente en petites aiguilles blanches, fusibles à 144-145 degrés, peu solubles dans l'alcool. La potasse alcoolique attaque ce dérivé tétrachloré avec formation de chlorure de potassium et production d'un acide qui n'a pas été étudié (Perkin).

## BROMOCOUMARINES.

Équiv...  $C^{18}H^5BrO^4$ .Atom...  $C^9H^5BrO^2$ .1°  *$\alpha$ -bromocoumarine.* $(C^9H^4.C^3HBrO^2)$ .

Elle a été obtenue par Perkin en attaquant par les alcalis le dibromure de coumarine. Elle se forme presque exclusivement lorsqu'on chauffe seulement à 100 degrés 1 partie de coumarine avec 2 parties de brome, en solution sulfocarbonique.

Elle cristallise dans l'alcool en longues aiguilles transparentes, fusibles à 110 degrés. Une solution alcoolique de potasse la décompose à chaud en donnant du bromure de potassium et de l'acide coumarilique; chauffée avec de l'ammoniaque alcoolique, elle donne du bromure d'ammonium et une masse gluante, incristallisable, soluble dans l'eau. L'alcool seul la décompose en partie; si l'on opère en présence du cyanure de potassium, la solution brunit et fournit, par une addition d'eau, une poudre amorphe, jaune brun (Perkin).

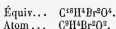
2° *β-bromocoumarine.*



On attaque l'aldéhyde bromosalicylique sodé par l'anhydride acétique. En ajoutant de l'eau, il se sépare un liquide huileux, qu'on prive d'acide par distillation. Le résidu, purifié par cristallisation dans l'alcool, est en prismes rhomboïdaux, aplatis, incolores, ne fondant qu'à 160 degrés.

Ce dérivé- $\beta$  est très stable, car il est dissous sans altération, même à chaud, par la potasse aqueuse ou alcoolique (Perkin).

DIBROMOCOUMARINES.



1° *Dérivé- $\alpha$ .*



On ajoute au mélange de brome et de coumarine, dissous dans le sulfure de carbone, un peu d'iode et on chauffe vers 110 degrés, au bain de sel marin; on chasse le dissolvant, on traite le résidu par l'iodure de potassium pour enlever l'iode et on le purifie par cristallisation dans l'alcool.

Il est en petites aiguilles fusibles à 183 degrés (P.), à 179 degrés (Ebert), distillant sans décomposition; il est moins soluble dans l'alcool froid que le dérivé monobromé, mais très soluble dans l'alcool bouillant. La potasse alcoolique le transforme en acide bromocoumarilique.

2° *Dérivé- $\beta$ .*



Résulte de l'action de l'anhydride sur l'aldéhyde dibromosalicylique sodé (Perkin); on peut aussi faire réagir le brome sur l'acide o-coumarique en suspension dans le sulfure de carbone; il en résulte un produit bromé, qui perd

déjà de l'acide bromhydrique à froid et laisse à chaud, vers 100 degrés, le dérivé de Perkin (Ebert).

Courtes aiguilles, très dures, fusibles à 176 degrés (P.), à 177 degrés (E.), à peine solubles dans l'alcool, résistant à l'action de la potasse bouillante, ce qui indique que le brome doit être fixé dans le noyau aromatique.

*Nitrocoumarine.*

Équiv...  $C^{18}H^5AzO^8 = C^{18}H^5(AzO^4)O^4$ .

Atom...  $C^6H^5AzO^4 = C^6H^3(AzO^2) \begin{cases} O - CO \\ CH : CH. \end{cases}$



FIG. 195.

Elle a été préparée par Delalande en nitrant directement la coumarine. Tager l'a obtenue synthétiquement en chauffant sous pression un mélange d'anhydride acétique, d'acétate de sodium et d'aldéhyde (a-)m-nitrosalicylique, fusible à 125 degrés, ce qui fournit un dérivé acétylé, fusible à 112 degrés, qu'il suffit de chauffer à feu nu pour obtenir un produit identique à celui de la nitration directe.

Elle cristallise en fines aiguilles, fusibles à 183 degrés (T.), donnant à l'oxydation au moyen du permanganate de potassium, l'acide (a-) m-nitrosalicylique (acide  $\beta$ -nitrosalicylique). Elle est peu soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; les alcalis la dissolvent avec une coloration jaune foncé.

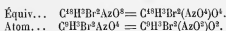
La *combinaison plombique*,  $C^{18}H^5AzO^8.3PbO$ , est un précipité jaune orange, soluble dans beaucoup d'eau.

La *combinaison argentique*,  $C^{18}H^5AzO^8.2AgO$ , est une poudre orangée, à peine soluble (Bleibtreu).

Dans la nitration de l'aldéhyde salicylique, il se fait deux dérivés nitrés qu'on sépare en passant par les combinaisons barytiques ou par le bisulfate sodique. La première, qui fond à 125 degrés et qui donne avec le bisulfate une combinaison solide, fournit, comme on vient de le voir, l'(a-) m-coumarine.

La seconde, dont le sel de baryum est moins soluble et dont la combinaison bisulfite est liquide, fond à 107 degrés. Elle donne avec l'anhydride acétique et l'acétate sodique un dérivé acétylé, fusible à 110 degrés, fournissant une nitrocoumarine qui semble engendrer par oxydation un acide nitrosalicylique, fusible à 145 degrés (T.).

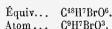


*Dibromonitrocoumarine.*

Obtenue par Tage en soumettant pendant longtemps l'(a-)m-nitrocoumarine à l'action des vapeurs de brome.

Elle fond à 271 degrés.

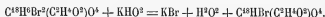
## ACIDE BROMOCOUMARIQUE.



L'*acide méthylque*,  $C^{18}H^5Br(C^2H^4O^2)O^3$ , en atomes :



a été obtenu par Perkin en traitant par la potasse à 50 pour 100 l'acide méthyl- $\alpha$ - ou  $\beta$ -dibromométhylotique :



Il cristallise dans le sulfure de carbone en petits prismes, fusibles à 169°, 5-171 degrés, distillables, peu solubles dans la ligroïne et dans l'eau bouillante, à peine dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'alcool. 100 parties de sulfure de carbone n'en prennent que 0,32 à 14 degrés. La potasse alcoolique le dédouble en bromure de potassium et acide méthylcoumarinique :



L'*acide éthylique* de l'acide bromocoumarique bromé,  $C^{18}H^5Br(C^4H^6O^2)O^4$ , en atomes :



se forme lorsqu'on attaque à froid par la potasse alcoolique l'éther éthylique de l'acide éthylidibromométhylotique (P.).

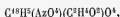
Il cristallise dans l'alcool en prismes quadratiques, plats, fusibles à 164 degrés, pouvant distiller sans décomposition. Il est peu soluble dans l'eau bouillante et le sulfure de carbone, très soluble dans l'alcool et le chloroforme. Bouilli avec de la potasse, il paraît fournir un acide éthylcoumarinique.

## ACIDE (A-)M-NITROCOUMARIQUE.



FIG. 196.

L'acide méthylque ou *m*-nitro-*o*-méthoxycinnamique :



en atomes :



a été préparé synthétiquement par Schnell en chauffant pendant six heures, dans un appareil à reflux, 5 parties d'aldéhyde méthylsalicylique-*m*-nitré avec 15 parties d'anhydride acétique et 5 parties d'acétate de sodium fondu. On traite par l'eau le produit de la mixtion et on épuise par l'éther ; la dissolution étherée est agitée avec du carbonate sodique, qui s'empare de l'acide ; en saturant alors par l'acide chlorhydrique la solution alcaline, il se précipite des flocons gris, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

Cet acide méthylé cristallise dans l'eau en petites aiguilles fusibles à 238 degrés ; il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

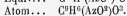
Les sels de calcium et de baryum sont des précipités blancs, solubles dans l'eau, surtout à chaud.

Le sel de cuivre est insoluble.

Le sel d'argent,  $C^{18}H^4Ag(AzO^4)(C^2H^4O^2)O^4$ , est un précipité blanc, assez soluble dans l'eau.

Réduit par l'ammoniaque et le sulfate ferreux, l'acide méthylnitrocoumarique fournit l'acide *m*-amido-*o*-méthoxycinnamique, lequel conduit à l'acide *m*-oxy-méthoxycinnamique, puis à l'aldéhyde diméthoxybenzoïque, qui présente les propriétés attribuées par Hermann et Müller à l'aldéhyde diméthylgentianique.

## ACIDE DINITROCOUMARIQUE.



L'acide méthyldinitrocoumarique correspondant,  $C^{18}H^2(AzO^4)^2(C^2H^4O^2)O^4$ , en atomes :



se forme lorsqu'on attaque l'acide méthyl- $\alpha$ - ou  $\beta$ -coumarique par l'acide nitrique fumant, d'une densité de 1,5 (P.); le dérivé- $\beta$  donne un meilleur rendement.

Il se dépose dans l'alcool en aiguilles orangées, fondant à 192-193 degrés, et se décomposant un peu au-dessus de cette température.

Il est à peine soluble dans le chloroforme, peu soluble dans l'alcool froid et dans la benzine bouillante.

## II

## ACIDE MÉTACOUMARIQUE.

Équiv...  $C^{18}H^8O^6 = C^{18}H^6(\underline{H^2O^2})O^4$ .

Atom...  $C^9H^4O^3 = OH.C^6H^4.CH : CH.CO^2H$ .

CH:CH.CO<sup>2</sup>H



FIG. 197.

SYN. — *Acide m-oxycinnamique*

Il prend naissance :

1° Lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau le nitrate m-diazocinnamique, provenant de l'acide m-nitrocinnamique (Gabriel);

2° Lorsqu'on saponifie par la potasse le dérivé acétylé correspondant à l'acide acétyl-m-coumarique (Ludwig et Tiemann).

Il se dépose dans l'eau chaude, par le refroidissement, en prismes incolores, fusibles à 171 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther et la benzine. Il se dissout à froid dans l'acide sulfurique et le soluté prend une teinte jaune qui vire au rouge sous l'influence de la chaleur (T. et L.). L'amalgame de sodium le convertit en acide hydro-m-coumarique.

## ACIDE MÉTHYL-M-COUMARIQUE.

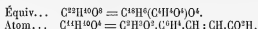
Équiv...  $C^{20}H^{10}O^6 = C^{18}H^6(C^2H^4O^2)O^4$ .

Atom...  $C^{10}H^{10}O^3 = CH^3O.C^6H^4.C^2H^2.CO^2H$ .

On peut le préparer en partant de l'aldéhyde méthyl-m-oxylbenzoïque ou en attaquant l'acide m-coumarique par la potasse et l'iodure de méthyle; dans le premier cas, on chauffe l'aldéhyde avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium, d'après la méthode de Perkin.

Il se dépose de l'eau bouillante en longues aiguilles incolores, fusibles à 115 degrés. Il est fort peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine. La solution ammoniacale donne un précipité vert clair avec le sulfate de cuivre; les précipités plombique et argentique sont solubles dans l'eau bouillante.

## ACIDE ACÉTYLMÉTACOUARIQUE.



On fait bouillir pendant cinq heures un mélange formé de 1 partie d'aldéhyde *m*-oxybenzoïque, 7 parties d'acétate sodique anhydre et 5 parties d'anhydride acétique; on traite le produit de la réaction, avant sa solidification, par l'eau chaude. On dissout dans l'éther l'huile qui se sépare, et, après avoir enlevé l'excès d'aldéhyde par le bisulfite sodique, on agite la solution étherée avec le carbonate sodique, qui s'empare de l'acide acétylé; on met ce dernier en liberté par l'acide sulfurique et on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

Il est en aiguilles blanches, fusibles à 151 degrés, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans la ligroïne, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine. Sa solution ammoniacale précipite la plupart des sels métalliques.

Le sel d'argent cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles étoilées (T. et L.).

## ACIDE PHÉNOXYACÉTIQUE-M-ACRYLIQUE.



SYN. — *Acide m-coumaroxyacétique.*

Préparé synthétiquement par Elkan en chauffant pendant cinq heures l'acide *m*-aldéhydophénoxyacétique avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium. On reprend par l'eau, on ajoute de la soude et on précipite par l'acide chlorhydrique.

Il cristallise dans l'eau en aiguilles fusibles à 219 degrés. Il possède sensiblement les mêmes caractères que l'acide *para*. Il donne avec l'eau de brome un produit d'addition.

Les sels de cuivre, de plomb, d'argent sont peu solubles.

## III

## ACIDE PARACOUMARIQUE.

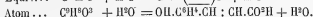
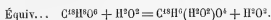


Fig. 198.

Syn. — *Acide p-oxycinnamique.*

Il a été découvert en 1865 par Hlasiwetz en faisant bouillir l'aloès avec de l'acide sulfurique étendu. Hlasiwetz avait démontré antérieurement que l'aloès, traité par la potasse, fournit de l'orcine et de l'acide p-oxybenzoïque; or ce dernier est un produit d'oxydation de l'acide p-coumarique.

Il se forme encore :

1° Lorsqu'on attaque l'acide p-anidocinnamique par l'acide azoteux (Gabriel);  
2° En faisant bouillir avec une lessive alcaline de potasse la *naringénine*, qui est l'éther phloroglucique de l'acide p-coumarique (Will);

3° Dans la saponification de l'acide acétylparacoumarique, obtenu synthétiquement en partant de l'aldéhyde p-oxybenzoïque (Tiemann et Herzfeld).

Pour le préparer au moyen du procédé de Hlasiwetz, modifié par Eigel, on fait bouillir pendant deux heures 5 kilogrammes d'aloès avec 10 kilogrammes d'eau et 800 grammes d'acide sulfurique concentré. Par le refroidissement, il se dépose une matière résineuse, épaisse, qu'on épuise dans 4 kilogrammes d'eau bouillante. On réunit les deux liquides filtrés, on les réduit au tiers de leur volume et on les épuise par l'éther, qui s'empare de l'acide p-coumarique. On obtient ainsi environ 75 grammes de produit, souillé d'un peu de résine, soit 1,5 pour 100 du poids de l'aloès. On passe par le sel de baryum, soluble dans l'eau, dont on décolore la solution par le noir lavé et on précipite par l'acide chlorhydrique.

On peut aussi, à l'exemple de Tiemann et Herzfeld, chauffer pendant douze heures en tubes scellés, vers 175 degrés, 5 parties d'aldéhyde p-oxybenzoïque avec 8 parties d'acétate sodique sec et 10 parties d'anhydride acétique. On fait bouillir avec la potasse le produit de la réaction et on précipite par l'acide chlorhydrique. Pour enlever l'aldéhyde qui l'accompagne, on agite sa solution étherée avec du bisulfite de sodium. Le rendement est de 70 pour 100 du poids de l'aldéhyde p-oxybenzoïque (E.).

L'acide p-coumarique, qui cristallise dans l'eau avec une molécule d'eau, est

sous forme d'aiguilles minces, brillantes, fusibles à 206 degrés (T. et H.). Il est fort peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; il est peu soluble dans la benzine, insoluble dans la ligroïne. Sa solution alcoolique donne avec le chlorure ferrique une coloration brune.

Il ne réduit ni les sels d'argent, ni la liqueur de Fehling. L'amalgame de sodium le transforme en acide hydro-p-coumarique,  $C^{18}H^{10}O^6$ . Fondu avec la potasse caustique, il donne de l'acide p-oxybenzoïque (Barth et Schreder). Avec l'acide azotique fumant, à l'ébullition, on obtient de l'acide picrique. Ses solutés ne précipitent pas par les sels métalliques.

L'acide paracoumarique et l'acide *ortho* possèdent sensiblement le même point de fusion, la même solubilité et la même apparence cristalline; mais le premier donne avec les alcalis des solutions incolores, tandis que l'acide *ortho* fournit des solutions jaunes, avec une fluorescence verte caractéristique.

Le sel d'ammonium,  $C^{18}H^7(AzH^4)O^6 + H^2O^2$ , cristallise en larges tablettes, qui appartiennent au système monoclinique.

Le sel de cadmium,  $2 C^{18}H^7CdO^6 + 3 H^2O^2$ , cristallise en aiguilles.

Le sel de cuivre,  $C^{18}H^7CuO^6 + 3 H^2O^2$ , se dépose sous forme d'aiguilles d'un bleu verdâtre.

Le sel d'argent,  $C^{18}H^7AgO^6$ , est un précipité blanc, volumineux (H.).

#### ACIDE MÉTHYL-P-COUMARIQUE.

Équiv...  $C^{20}H^{10}O^6 = C^{18}H^6(C^2H^4O^2)O^4$ .

Atom...  $C^{10}H^{10}O^3 = CH^3O.C^6H^4.CH : CH.CO^2H$ .

SYN. — Acide méthyl-p-oxyphénylacrylique.

Obtenu synthétiquement par Perkin, dès l'année 1877, en chauffant à 170 degrés l'aldéhyde anisique, avec de l'anhydride acétique, en présence du sodium.

Eigel chauffe en tubes scellés, à 175-180 degrés, pendant douze heures, 1 partie d'acétate de sodium fondu et 2 parties d'anhydride acétique; on traite le produit de la réaction par le carbonate sodique en excès et une petite quantité d'eau, on chasse l'aldéhyde non combiné dans un courant de vapeur d'eau; on filtre, on lave à l'éther, on précipite par l'acide chlorhydrique et on purifie le précipité par cristallisation dans l'alcool.

On peut encore chauffer pendant une heure en tubes scellés, à 140 degrés, 11 parties d'acide p-coumarique avec 5,6 de potasse caustique, 14,2 parties d'iodure de méthyle et un peu d'esprit de bois; l'éther obtenu est saponifié par la potasse (E.).

Körner et Menozzi ont obtenu le même corps en faisant réagir sur la tyrosine la potasse et l'iodure de méthyle.

Il est en aiguilles jaunes, fusibles à 169 degrés (E.), à 171 degrés (P.), peu solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante, un peu mieux dans l'acide acétique,

surtout à chaud. Il se décompose à l'ébullition, sans doute avec dégagement de gaz carbonique et la production d'un homologue de l'anéthol.

Le *sel de sodium*,  $C^{20}H^9NaO^6$ , est en cristaux microscopiques, assez peu solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*, obtenu à chaud par double décomposition, se dépose par le refroidissement en aiguilles transparentes.

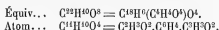
Le *sel de baryum* est un précipité cristallin.

Le *sel d'argent*,  $C^{20}H^9AgO^6$ , est pulvérulent, un peu soluble dans l'eau (P.).

Traité par le perchlorure de phosphore, l'acide méthylparacoumarique fournit un chlorure,  $C^{20}H^9ClO^4$ , sous forme d'une masse cristalline, fusible à 50 degrés.

La solution alcoolique de ce chlorure, traitée par l'ammoniaque, engendre un amide,  $C^{20}H^9(AzH^2)O^4$ , qui se dépose dans l'alcool en cristaux lamellaires, peu solubles, fusibles à 186 degrés.

#### ACIDE ACÉTYL-P-COUMARIQUE.



On chauffe 8 parties d'aldéhyde p-oxybenzoïque sodé avec 5 parties d'acétate de sodium sec et pulvérulent, et 20 parties d'anhydride acétique. Le mélange se prend par le refroidissement en une masse cristalline, radiée, qu'on prive de l'excès d'acétate et d'anhydride par un lavage à l'eau. On purifie le résidu par cristallisation dans l'eau bouillante.

Ce dérivé acétique est en aiguilles blanches, feutrées, fondant vers 195 degrés, sublimables avant leur fusion. Il est à peine soluble dans l'eau froide, la benzine et le chloroforme, soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, l'acide acétique glacial.

La potasse le dédouble en acide acétique et en acide paracoumarique (P. et H.).

#### ACIDE PHÉNOXYACÉTIQUE-P-ACRYLIQUE.



SYN. — *Acide p-coumaroxyacétique.*

Préparé synthétiquement par Elkan en chauffant pendant cinq heures l'acide p-aldéhydophénoxyacétique avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium.

Il est peu soluble dans l'eau froide et dans le chloroforme, très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique glacial.

Il présente d'ailleurs sensiblement les mêmes réactions que son isomère *méta*.

## IV

## ACIDE HYDROCOUMARILIQUE.

Équiv...  $C^{18}H^8O^6$ .Atom...  $C^6H^8O^3 = C^6H^4 \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ CH^2 \end{smallmatrix} \right\rangle CH.CO^2H$ .

Cet isomère des acides coumariques a été obtenu par Ebert en faisant réagir l'amalgame de sodium sur l'acide coumarilique,  $C^{18}H^6O^6$ . Après réduction, on acidule par l'acide chlorhydrique, on épuise par l'éther et on fait cristalliser l'extrait étheré dans l'eau bouillante,

Il cristallise en lames nacrées, fusibles à  $116^{\circ},5$ , passant à la distillation vers 300 degrés, mais en se décomposant partiellement avec production de phénol; il est plus volatil dans la vapeur d'eau que son générateur. Il est assez soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'hydrogène naissant ne le modifie plus : si l'acide coumarilique était un acide oxyphénylpropiolique, comme l'avait avancé Beilstein, il devrait fixer successivement  $H^2$  et  $2 H^2$ , pour engendrer d'abord l'acide coumarique, puis l'acide méliotique. Chauffé au rouge sur de la chaux, il fournit du phénol ordinaire.

Le *sel de baryum*,  $C^{18}H^7BaO^6 + H^2O^2$ , est en tables solubles dans l'eau, ne se déshydratant qu'à  $125$  degrés.

Le *sel de calcium*,  $C^{18}H^7CaO^6 + H^2O^2$ , cristallise en petites tables, peu solubles à froid.

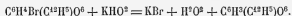
Le *sel d'argent*,  $C^{18}H^7AgzO^6$ , est peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en petits cristaux (E.).

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{18}H^8O^6)$ , qui est insoluble dans l'eau, fond à  $23$  degrés et bout à  $273$  degrés; la soude le saponifie, tandis que l'anhydride acétique est sans action sur lui.

## V

ACIDE  $\alpha$ -PHÉNYLOXYACRYLIQUE.Équiv...  $C^{18}H^8O^6 = C^6H^3(C^{12}H^5)O^3(O^4)$ .Atom...  $C^6H^8O^3 = C^6H^5.CH : C(OH).CO^2H$ .SYN. — *Acide  $\alpha$ -oxycinnamique.*

Il prend naissance en petites quantités, à côté de l'acide phénylglycidique, lorsqu'on traite par la potasse alcoolique l'acide phényl- $\beta$ -bromolactique :

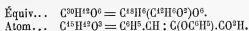




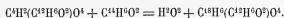
Il est peustable, car il se décompose facilement en donnant du phénylacétaldéhyde et de l'acide phénylglycérique,  $C^{18}H^{10}O^3$ .

En suspension dans l'éther, le sel sodique absorbe l'acide chlorhydrique et se convertit en acide phényl- $\beta$ -chloro- $\alpha$ -lactique (P.).

#### ACIDE $\alpha$ -PHÉNOXYLCINNAMIQUE.



Obtenu par Ogliarolo en chauffant à 150-160 degrés 10 parties de phénoxyacétate sodique avec 5 parties de benzaldéhyde et 20 parties d'anhydride acétique :



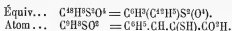
Il se forme en même temps de l'acide cinnamique, qu'on enlève au moyen de l'eau chaude; on fait cristalliser le résidu dans l'alcool étendu.

L'acide  $\alpha$ -phénoxy-cinnamique cristallise en prismes assez gros, brillants, fusibles à 179-180 degrés. Il est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, surtout à chaud.

Le sel de baryum est en gros cristaux transparents; sa solution s'altère à l'ébullition.

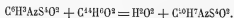
Le sel d'argent,  $C^{30}H^{12}AgO^6$ , est une poudre cristalline, peu soluble, que l'eau chaude dépose par le refroidissement en petits prismes (O.).

#### ACIDE THIOPHÉNYLOXYACRYLIQUE.



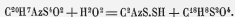
L'acide rhodanique,  $C^6H(S^3H^3)AzS^2O^2$ , s'unit aux aldéhydes, avec élimination d'eau, pour engendrer des composés cristallisés. Le produit obtenu avec l'aldéhyde benzoïque et l'acide benzyldène-rhodanique se décompose sous l'influence des alcalis en fournissant de l'acide sulphydrylcinnamique.

On dissout 100 grammes d'acide rhodanique dans 500 grammes d'alcool à 90 degrés, on ajoute 300 grammes d'acide sulfurique concentré et on chauffe le mélange au bain-marie dans un appareil à reflux; en versant dans le mélange chaud 150 grammes d'essence d'amandes amères, il se dépose des cristaux d'acide benzyldène-rhodanique, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool :



On chauffe cet acide au bain-marie avec vingt-cinq fois son poids d'eau

de baryte pendant une heure et demie, on filtre et on précipite par l'acide chlorhydrique :

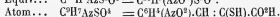


L'acide thiophényloxyacrylique cristallise en prismes fusibles à 119 degrés, à peine solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, la ligroïne, le sulfure de carbone.

La plupart de ses sels sont amorphes. Les sels alcalins sont solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le sel d'argent,  $\text{C}^{18}\text{H}^6\text{Ag}^2\text{S}^2\text{O}^4$ , est un précipité jaune, amorphe, soluble dans l'ammoniaque (Bondzynski).

#### Acides nitrosulphhydrylcinnamiques.



On ne parvient pas à nitrer directement l'acide libre.

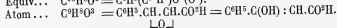
Lorsqu'on traite, vers zéro, l'acide benzylidène-rhodanique par dix fois son poids d'acide nitrique d'une densité de 1,4, il se fait une dissolution partielle. Une affusion d'eau détermine la formation d'un précipité, d'où l'on peut extraire par l'alcool :

1° Un acide nitré, très soluble dans l'alcool, fondant à 245-248 degrés;

2° Un acide nitré, moins soluble, fusible à 263-265 degrés; en chauffant au bain-marie 12 parties d'aldéhyde p-nitrobenzoïque, 10 parties d'acide rhodanique, 50 centimètres cubes d'alcool absolu et 30 parties d'acide sulfurique, il se dépose des cristaux jaunes, fusibles à 250-252 degrés, constituant l'acide p-nitrobenzylidène-rhodanique, lequel, chauffé au bain-marie avec de l'hydrate de baryte, se dédouble en acide sulfocyanique et acide p-nitrosulphhydrylcinnamique, corps cristallin, qui se résinifie rapidement (B.).

## VI

### ACIDE $\beta$ -PHÉNYLOXYACRYLIQUE.



Syn. — Acide phénylglycidique.

Obtenu par Glaser, dès l'année 1867, en traitant l'acide bromo ou chlorophényllactique par une dissolution concentrée et froide de potasse alcoolique. En ajoutant de l'acide chlorhydrique dans la solution potassique, il se sépare des gouttelettes oléagineuses, qui se concrètent en lames cristallines.



Bouilli avec de l'eau, il dégage du gaz carbonique, donne de l'anthroxanalaldéhyde,  $C^{16}H^5AzO^4$ , et de l'anthranil,  $C^{14}H^5AzO^3$ . Il se combine directement avec l'acide chlorhydrique pour reproduire l'acide o-nitrophényl- $\beta$ -chlorolactique, qui est isomère avec l'acide- $\alpha$ , lequel fond à 121 degrés, l'acide  $\beta$ -fondant à 125-126 degrés. Avec l'acide bromhydrique fumant, il se fait de l'acide  $\beta$ -bromé, du bleu d'indigo et un corps qui cristallise en aiguilles dans l'acide acétique, tandis que l'hydracide retient en dissolution un corps précipitable par l'eau, cristallisant dans l'acétone en prismes brillants, fusibles à 255 degrés (M.).

Le sel d'ammonium,  $C^{18}H^6(AzH^4)(AzO^4)O^6 + H^3O^3$ , est en cristaux, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le sel d'argent,  $C^{18}H^6Ag(AzO^4)O^6$ , est un précipité blanc, cristallin, stable (B.).

## 2° Acide para.

Il prend naissance, en même temps que le p-nitrostyrolène chloré et l'acide p-nitro-phénylchlorolactique, lorsqu'on ajoute de l'acide hypochloreux à du p-nitrocinnamate de sodium. Il faut attendre que l'action décolorante, qui se produit d'abord, ait complètement disparu (Erlenmeyer).

Il se forme plus régulièrement, suivant Lipp, lorsqu'on attaque à froid par la potasse alcoolique une solution alcoolique d'acide p-nitro-phényl- $\alpha$ -chlorolactique :



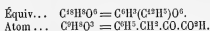
On abandonne le mélange à lui-même pendant une heure environ, on ajoute huit à dix volumes d'eau et on précipite par l'acide sulfurique.

Il cristallise en lamelles incolores, satinées, fondant en se décomposant complètement à 186-188 degrés. Il est fort peu soluble dans l'eau, même à chaud, ainsi que dans l'alcool froid. Bouilli avec de l'acide sulfurique étendu de 3 parties d'eau, il donne un produit résineux et de l'acide p-nitrophénylglycérique, qui cristallise en petites lamelles doubles à 167-168 degrés.

C'est un acide glycidique et non un acide  $\beta$ -hydroxylé (acide p-nitro- $\beta$ -hydrocinnamique), car il fixe de l'acide chlorhydrique pour engendrer l'acide p-nitrophényl- $\beta$ -chlorhydrique (L.).

## VII

### ACIDE PHÉNYLPYRUVIQUE.



SYN. — *Acide phénylglycidique de Plöchl.* — *Acide phényl- $\alpha$ -oxypropionique.*

Il a été trouvé par Plöchl, qui l'a considéré comme un acide glycidique, dans l'action de l'aldéhyde benzoïque sur l'acide hippurique en présence de l'anhy-

dride acétique. Il se forme un dérivé azoté,  $C^{62}H^{34}Az^2O^{10}$ , qu'on peut considérer comme l'anhydride d'un acide benzoylimidocinnamique et que les acides ou les alcalis minéraux concentrés transforment non en acide phénylglycidique, suivant Erlenmeyer (Jun), mais en acide phénylpyruvique. En effet, il se combine avec la phénylhydrazine, l'hydroxylamine et le thiophène, ce qui indique un acide acétonique. D'ailleurs W. Wislicenus a fait la synthèse de l'acide phénylpyruvique et il a trouvé qu'il possède les mêmes propriétés que l'acide de Plöchl.

A cet effet, on dissout 10 grammes d'éther oxalique dans 40 grammes d'éther pur, on ajoute  $3^{gr},2$  de sodium et on verse goutte à goutte dans le mélange 12 grammes d'éther phénylacétique; il se fait un éther, sans doute l'éther phényloxalacétique, que l'acide sulfurique étendu dédouble à l'ébullition en alcool, gaz carbonique et acide phénylpyruvique.

Il cristallise dans le chloroforme en lamelles satinées, fondant à 153 degrés (W.), 154-155 degrés (P.), en dégageant un peu de gaz carbonique. C'est un acide énergique, fort peu soluble à froid dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme, insoluble dans la ligroïne. La solution alcoolique est colorée en vert par le perchlorure de fer (P.). Il ne se combine pas avec l'acide bromhydrique, mais il s'unit à l'o-phénylène-diamine pour engendrer un corps semblable à la quinoxaline, préparée par Hingsberg au moyen de l'acide pyruvique. L'amalgame de sodium le transforme en acide  $\alpha$ -phényllactique,  $C^{18}H^{10}O^6$ , en atomes :



Le *dérivé phénylhydrazique*, qui se prépare en ajoutant à une solution alcoolique de l'acide une quantité calculée de chlorhydrate de phénylhydrazine, cristallise dans la benzine, le chloroforme et l'alcool étendu, en prismes qui fondent à 160-161 degrés sans décomposition notable (W.).

## VIII

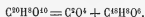
### ACIDE ORTHO-ACÉTYLBENZOÏQUE.

Équiv...  $C^{18}H^8O^6$ .

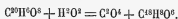
Atom...  $C^9H^8O^3 = CH^3.CO.C^6H^4.CO^2H.$

SYN. — *Acide acétophénone-carbonique.*

Lorsqu'on fond l'acide benzoylacéto-o-carbonique, ou qu'on le fait bouillir pendant longtemps avec de l'eau, il perd de l'acide carbonique et se transforme en acide acétylbenzoïque :



On peut aussi chauffer l'acide phtalylacétique à 200 degrés avec de l'eau (Gabriel et Michael):



D'ailleurs, l'acide phthalylacétique se décompose à la distillation dans le vide en gaz carbonique et anhydride acétylbenzoïque.

Il cristallise dans l'eau en larges lamelles, brillantes, fusibles à 114-115 degrés, à saveur douceâtre. Chauffé à 100 degrés avec de l'ammoniaque alcoolique, il engendre une combinaison imidée, fusible à 204-210 degrés (G.) ; à la même température, le brome et l'acide acétique donnent du méthylenphthalide,  $C^{18}H^6O^4$ , du bromométhylenphthalide,  $C^{18}H^5BrO^4$ , et une petite quantité d'un corps qui répond à la formule  $C^{18}H^6O^6$ . A la manière des acides acétoniques, il donne avec l'hydroxylamine une combinaison cristallisée. Avec l'acide sulfurique, il y a formation d'isométhylenphthalide et d'acide diacétophénone-carbonique.

Les sels de baryum et de plomb sont sirupeux, incristallisables ; sous la cloche sulfurique, ils se transforment en une masse vitreuse.

*Anhydride o-acétylbenzoïque.*

Équiv...  $C^{18}H^6O^4$ .

Atom...  $C^9H^3O^2 = C^6H^4 \begin{cases} C:CH^2 \\ \diagdown \\ CO.O. \end{cases}$

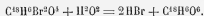
SYN. — *Méthylenphthalide.*

Obtenu par Gabriel en distillant dans le vide l'acide phthalylacétique. On l'obtient plus avantageusement en partant du produit résineux qui accompagne la préparation de cet acide. A cet effet on fait bouillir pendant sept heures 1 partie d'anhydride phthalique avec 1 partie d'anhydride acétique et 1/2 partie d'acétate de sodium ; on ajoute deux volumes d'acide acétique, puis une grande quantité d'eau. Il se dépose une poudre brune, qu'on sèche et qu'on distille d'abord dans le vide, ensuite dans un courant de vapeur d'eau.

Il cristallise en prismes vitreux, petits, fusibles à 58-60 degrés, très solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. L'eau bouillante, par une action prolongée, le résinifie, tandis qu'une lessive alcaline le convertit en acide acétylbenzoïque.

En solution chloroformique, il fixe une molécule de brome pour former un produit d'addition,  $C^{18}H^6Br^2O^4$ , que la ligroïne précipite peu à peu sous forme de cristaux fusibles à 98-99 degrés.

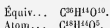
Lorsqu'on fait bouillir ce bromure avec de l'eau, la dissolution se fait peu à peu, il se dégage des vapeurs irritantes, et, par concentration, de longues aiguilles jaunâtres, fusibles à 144-146 degrés, ayant la composition d'un oxyde de méthylène-phthalide,  $C^{18}H^6O^6$  :



On obtient un polymère, l'*isométhylène-phthalide*,  $C^{36}H^{12}O^8$ , lorsqu'on abandonne à elle-même 1 partie d'anhydride dissous dans 15 parties d'acide sulfurique. Une affusion d'eau précipite un corps qu'on lave à l'eau bouillante et à

l'alcool, puis qu'on fait cristalliser dans l'acide acétique. Il est alors en lames fusibles à 213-215 degrés (Roser), à 215-216 degrés (G.), insolubles dans l'eau, l'ammoniaque et les alcalis, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'acide acétique.

*Acide diacétophénone-carbonique.*



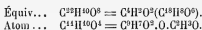
Lorsque, dans la préparation précédente, on abandonne à elle-même la solution filtrée, il se dépose peu à peu une poudre blanche, cristalline, qu'on peut considérer comme un produit de condensation de l'acide acétophénone-carbonique :



Purifié par cristallisation dans l'acide acétique, ce corps est en cristaux légers, fusibles à 132-135 degrés. Il est très soluble dans l'alcool, l'acide acétique glacial, les alcalis. Chauffé au-dessus de son point de fusion, il donne de l'isométhylenphthalide, par perte d'une molécule d'eau (G.).

D'après l'analyse de ses sels de baryum et d'argent, il se comporte comme un acide monobasique.

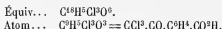
*Anhydride acéto-acétylbenzoïque.*



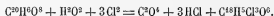
On chauffe l'acide acétylbenzoïque avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium (Gabriel).

Il cristallise dans un mélange d'eau et d'alcool en longues aiguilles, plates, incolores, fusibles à 70,5-71 degrés, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, la ligroïne; il est insoluble dans les alcalis, ce qui indique qu'il s'agit d'un anhydride mixte.

*Acide trichloracétylbenzoïque.*



Il prend naissance lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une solution acétique, étendue et chaude, d'acide phthalylacétique :



Corps cristallin, fusible à 144 degrés, que les alcalis dédoublent en chloroforme et en acide phthalique :



*Acide bromacétylbenzoïque.*Équiv...  $C^{18}H^7BrO^6$ .Atom...  $C^9H^7BrO^3$ .

D'après Gabriel et Michael, le brome humide réagit sur l'acide phtalylacétique pour produire l'acide tribromacétone-carbonique, avec élimination d'acide carbonique, action qui rappelle le dédoublement, sous l'influence du brome, d'une solution aqueuse d'acide malonique en gaz carbonique et acide tribromacétique.

Ce dérivé tribromé ne peut être obtenu par bromuration directe de l'acide acétylbenzoïque. En effet, lorsqu'on chauffe à 100 degrés 2 parties d'acide, 2 parties de brome et 40 parties d'acide acétique, on obtient un produit solide et un produit huileux, après avoir évaporé le dissolvant au bain-marie.

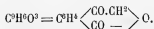
Le produit solide, purifié par cristallisation dans l'alcool, est en longues aiguilles, flexibles, jaunâtres, fusibles à 132-133 degrés, solubles dans la benzine, l'acide acétique, le sulfure de carbone. Ce corps, qui a pour formule  $C^{18}H^5BrO^4$ , doit être considéré comme l'anhydride de l'acide bromacétylbenzoïque : c'est le *brométhylène-phtalyle* ou *brométhylène-phénylène-diacétone* de Gabriel et Michael.

Il est insoluble dans l'eau et dans les alcalis étendus ; la potasse alcoolique élimine le brome à l'état de bromure de potassium ; mais l'hydrogène naissant est sans action. Dissous dans le chloroforme et chauffé avec du brome, vers 100 degrés, il donne un *dibromure* :



qui se présente en cristaux rhomboédriques, vitreux, incolores, fusibles à 118 degrés, solubles dans l'alcool bouillant, la benzine, l'acide acétique, le sulfure de carbone, le chloroforme.

Le produit huileux, qui accompagne l'anhydride, se précipite lorsqu'on additionne d'eau les eaux mères alcooliques de ce dernier ; on fait bouillir le précipité avec de l'eau pour chasser un corps volatil et irritant, et le résidu non volatil cristallise dans l'alcool bouillant en longues aiguilles jaunâtres, fusibles à 145-146 degrés, se sublimant déjà vers 100 degrés en longs cristaux ramifiés. Ce corps est l'*oxyméthylène-phtalide*,  $C^{18}H^6O^6$ , en atomes :

*Acide tribromacétylbenzoïque.*Équiv...  $C^{18}H^5Br^3O^6$ .Atom...  $C^9H^5Br^3O^3 = CBr^3.CO.C^4H^4.CO^3H$ .

L'acide phtalylacétique, en solution acétique, est-il traité par le brome, il dégage de l'acide carbonique, et la solution, évaporé au bain-marie, fournit un



corps huileux, soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante; cette dernière l'abandonne par le refroidissement en longues aiguilles, incolores, fusibles à 159°,5-160 degrés. C'est l'acide o-tribromacétylbenzoïque, que les alcalis déboulent en bromoformé et en acide phthalique :



## IX

## ACIDE PARA-ACÉTYLBENZOÏQUE.

Équiv...  $\text{C}^{18}\text{H}^8\text{O}^6$ .

Atom...  $\text{C}^9\text{H}^4\text{O}^3 = \text{CH}^3.\text{CO}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H}.$



FIG. 199.

SYN. — *Acide acétophénone-carbonique.*

Lorsqu'on oxyde l'acide oxypropylbenzoïque,  $\text{C}^{20}\text{H}^{12}\text{O}^6$ , par le mélange chromique en présence d'un excès de réactif, on le transforme en acide téréphthalique; mais, si l'action n'est pas poussée trop loin, l'oxydation s'arrête à l'acide acétylbenzoïque :



Voici, suivant R. Meyer, les proportions qu'il convient d'employer pour obtenir cet acide :

Acide oxypropylbenzoïque.....	1
Bichromate de potassium.....	2
Acide sulfurique.....	3
Eau.....	5

Une vive réaction se manifeste au bain-marie et il se dépose bientôt une poudre blanche formée d'acide acétylbenzoïque et téréphthalique; on peut opérer la séparation en passant par le sel d'ammonium, ou par les éthers méthyliques, celui de l'acide acétylbenzoïque étant le plus soluble dans l'alcool ou dans l'esprit de bois. L'éther méthylique, dissous dans l'eau chaude, se sépare par le refroidissement en petites aiguilles, fusibles à 92 degrés. Par saponification, on obtient l'acide libre, qu'on purifie en passant par le sel d'ammonium, lequel cristallise fort bien.

L'acide p-acétylbenzoïque cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles bril-

lantes, sublimables, fusibles à 200 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, l'alcool et l'éther froids, un peu mieux dans l'eau bouillante.

Le *sel de baryum*,  $C^{48}H^7BaO^6 + Aq$ , est en gros feuillets brillants, assez solubles dans l'eau chaude.

Le *sel de plomb*,  $C^{48}H^7PbO^6 + Aq$ , est un précipité cristallin, peu soluble à chaud.

Le *sel d'argent*,  $C^{48}H^7AgO^6$ , est blanc, pulvérulent (R.).

## X

## ACIDE ORTHO-TOLUYLCARBONIQUE.

Équiv...  $C^{48}H^8O^6$ .

Atom...  $C^9H^8O^3 = CH^3.C^6H^4.CO.CO^2H$ .

Syn. — *Acide ortho-toluyiformique*.

On ne connaît que quelques-uns de ses dérivés, notamment la *p-méthylisatine*,  $C^{40}H^4(C^2H^3)AzO^4$ , en atomes :



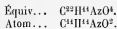
On sait que l'isatine est l'anhydride de l'acide o-phénylglyoxylamique, trioxindol ou acide isatique.

Le p-méthylisatine-p-toluylimide, préparé avec l'acide dichloracétique et la p-toluidine, se décompose, lorsqu'on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique étendu, en p-toluidine et en p-méthylisatine.

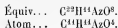
La p-méthylisatine, isomère de la méthylisatine de Baeyer, cristallise dans l'eau bouillante ou dans l'alcool faible en lamelles rouges, brillantes, fusibles à 187 degrés (P. Meyer), à 184 degrés (Panaotovic), peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude, l'acide chlorhydrique et l'alcool ; les alcalis la dissolvent en violet et la transforment, lentement à froid, rapidement à chaud, en méthylisatates, d'une couleur jaune. Chauffée avec de l'alcool et de la p-toluidine, elle reproduit son générateur ; avec l'aniline, elle fournit le p-méthylisatine-phénylimide, qui cristallise en lamelles fusibles à 239-240 degrés, tandis qu'elle donne avec la benzine, en présence de l'acide sulfurique, de la p-méthylindophénine,  $C^{26}H^9AzS^2O^2$ . Traitée par les oxydants, comme l'acide chromique, elle engendre l'acide o-amido-m-toluyldicarbonique,  $C^{48}H^7AzO^6$  ; enfin l'anhydride acétique la transforme en acétyl-méthylpseudo-isatine,  $C^{22}H^6AzO^6$ .

Le *p-méthylnitroso-oxindol*,  $C^{48}H^8Az^2O^2$ , a été préparé par Meyer en chauffant une molécule de p-méthylisatine avec une molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine et une demi-molécule de soude.

Il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles jaunes, transparentes, fusibles, à 225-226 degrés, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et les alcalis.

*Acide méthyl-o-tolindolcarbonique.*

L'acide pyruvique donne avec la méthyl-o-tolylhydrazine une combinaison huileuse, l'acide méthyl-o-tolylhydrazine-pyruvique, qui, traité par vingt fois son poids d'acide phosphorique d'une densité de 1,17, fournit des corps cristallisant dans la benzine en aiguilles très solubles dans l'alcool, fusibles à 209-210 degrés (Hegel).

*Acide acétylméthylisatique.*

Lorsqu'on traite l'acétyl-p-toluy-p-méthylpseudo-imésatine,  $\text{C}^{26}\text{H}^{46}\text{Az}^2\text{O}^4$ , par l'acide chlorhydrique concentré et froid, on obtient l'acétyl-p-méthylpseudo-isatine,  $\text{C}^{22}\text{H}^9\text{AzO}^6$ , corps qui cristallise en aiguilles fusibles à 172 degrés et que la soude ou le carbonate sodique transforme en un sel sodique, d'où les acides précipitent l'acide acétyl-p-méthylisatique.

Il cristallise en petites aiguilles incolores, fondant à 172 degrés, en se décomposant. Il est peu soluble dans l'éther, le sulfure de carbone, la benzine, la ligroïne, davantage dans l'eau chaude et dans l'alcool. Bouilli avec de l'acide acétique glacial, il reproduit son générateur (Druisberg).

L'acétyl-p-méthylisatate d'éthyle,  $\text{C}^4\text{H}^4(\text{C}^{22}\text{H}^{44}\text{AzO}^8)$ , se forme lorsqu'on dissout l'acétyl-p-méthylisatine dans l'alcool aqueux bouillant. Il se dépose par le refroidissement en lamelles blanches, fusibles à 78-79 degrés, insolubles dans la plupart des dissolvants neutres (D.).

## XI

## ACIDE PARA-TOLYLGLYOXYLIQUE.

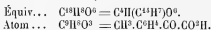


FIG. 200.

SYN. — *Acide toluylocarbonique.* — *Acide p-crésylglyoxylique.*

Cet acide  $\alpha$ -acétonique a été préparé par Buchka et Irish en oxydant à froid

par le ferricyanure de potassium l'acétone de Claus, le p-méthyltolylacétone,  $C^{18}H^{10}O^2$  :



L'éther isoamylique correspondant prend naissance lorsqu'on ajoute peu à peu 35 grammes de chlorure d'aluminium dans un mélange formé de 60 grammes de toluène et 50 grammes de chlorure d'amyl-oxalyle.

On ajoute à froid l'acétone à une solution alcaline de ferricyanure; après six heures d'action, on enlève au liquide alcalin, au moyen de l'éther, l'acétone non transformé et les produits neutres de condensation qui ont pris naissance, et on épuise par l'éther la liqueur acidifiée; on distille le produit dans un courant de vapeur d'eau, et on fait cristalliser le résidu dans l'éther.

Claus et Kroseberg font réagir le toluène sur le chloromalate d'éthyle, en présence du chlorure d'aluminium, diluant les produits dans le sulfure de carbone et laissant la réaction s'achever sous l'influence directe de la lumière solaire.

L'acide p-tolylglyoxylique cristallise dans la ligroïne en grosses aiguilles aplaties, fusibles à 95-97 degrés, à peine solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, la ligroïne, le chloroforme. Il ne se volatilise pas dans la vapeur d'eau.

L'amalgame de sodium le transforme en acide  $C^{18}H^{10}O^6$ , l'acide iodhydrique en acide  $C^{18}H^{10}O^4$ . Oxydé par le permanganate de potassium, en solution alcaline, il fournit les acides p-toluique et téréphtalique.

Avec la phénylhydrazine, en solution acétique, il fournit une combinaison qui fond à 144 degrés. En le chauffant avec de l'acide sulfurique et de la benzine, renfermant du thiophène, il se forme, comme avec l'acide phénylglyoxylique, une matière colorante rouge qui communique à la benzine une coloration d'un rouge violet et qu'on précipite sous forme d'une poudre rouge (B. et I.).

Le sel de potassium,  $C^{18}H^7KO^6$ , cristallise en lamelles nacrées.

Le sel sodique,  $C^{18}H^7NaO^6 + Aq$ , est en lamelles très solubles dans l'eau (C. et K.).

Le sel de baryum,  $C^{18}H^7BaO^6 + 4H^2O^2$ , cristallise en aiguilles (B. et I.). Claus et Kroseberg ont préparé un sel anhydre, à lamelles étroites, d'un aspect caractéristique, que l'alcool précipite de ses solutions aqueuses.

Le sel de calcium,  $C^{18}H^7CaO^6 + Aq$ , est en houppes cristallines, assez coufuses.

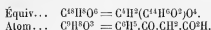
Le sel d'argent,  $C^{18}H^7AgO^6$ , cristallise dans l'eau en longues aiguilles, assez solubles, surtout à chaud (R.).

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{18}H^8O^6)$ , est un liquide bouillant à 260-270 degrés (C. et K.).

L'amide,  $C^{18}H^7(AzH^2)O^4$ , cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 160 degrés (C. et K.).

## XII

## ACIDE BENZOYLACÉTIQUE.



Il a été découvert par Baeyer en dissolvant le phénylpropionate d'éthyle dans l'acide sulfurique et en précipitant au bout de quelque temps par de la glace l'éther benzoylacétique qui a pris naissance :



Saponifié par une solution alcaline, cet éther donne l'acide libre, qu'on peut extraire au moyen de l'éther.

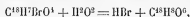
Il se forme dans plusieurs réactions :

1° En laissant reposer à froid, pendant douze heures, l'acide dihydrobenzoylacétique avec une solution alcoolique et concentrée de potasse caustique (Baeyer et Perkin).



2° Dans la réaction de l'acide diazoacétique sur l'essence d'amandes amères, ce qui fournit l'éther benzoylacétique. Toutefois, si l'on opère à une température trop élevée, on obtient de l'acide benzylidène-dibenzoylacétique, une nouvelle molécule d'aldéhyde entrant en réaction (Buchner et Curtius);

3° Lorsqu'on traite successivement l'éther de l'acide  $\alpha$ -bromocinnamique par l'acide sulfurique et par l'eau (Michael) :



ou en faisant réagir l'acide sulfurique sur l'acide poly- $\beta$ -bromocinnamique (Stockmeier);

4° Lorsqu'on chauffe au bain-marie avec de l'éther acétique un mélange sec d'éthylate de sodium pur et d'éther benzoïque, ce qui fournit l'éther correspondant, qui passe à la distillation, sous une pression de 20 millimètres, entre 165 et 175 degrés (Claisen et Lowman);

5° Lorsqu'on fait réagir à une douce chaleur l'alcool aqueux sur le chlorhydrate de l'éther benzoylacétimido-éthylque (Haller), réaction qui doit conduire à préparer l'acide organique en perdant de l'acétophénone : il suffira de bromer ce dernier corps, de traiter le dérivé bromé par le cyanure de potassium pour obtenir le cyanacétophénone, qu'on traitera ensuite par le gaz chlorhydrique dans l'alcool absolu;

6° Enfin, Claisen a obtenu de l'éther benzoylacétique en faisant réagir l'éthylate de sodium sec sur ce mélange d'acétophénone et d'éther carbonique :



Pour le préparer, on fait tomber goutte à goutte 100 grammes d'éther phénylpropiolique dans 2 ou 3 kilogrammes d'acide sulfurique refroidi à zéro, en ayant soin d'agiter pour que la température ne s'élève pas au-dessus de 3 degrés; après deux ou trois heures de repos, on verse le mélange sur de la glace, ce qui donne un liquide trouble qu'on épuise par l'éther. A l'évaporation, ce dernier laisse une huile qu'on lave à la soude étendue, puis à l'eau acidulée, avant de la reprendre par l'éther. La saponification se fait lentement à froid avec une lessive de soude étendue; on filtre, on refroidit à zéro et on acidifie avec précaution par l'acide sulfurique. L'éther enlève alors un corps qui se prend dans le vide en une masse de cristaux incolores (Baeyer et W. Perkin).

L'acide benzoylacétique cristallise dans un mélange de benzine et de ligroïne en aiguilles microscopiques, fondant à 103-104 degrés, en perdant de l'acide carbonique. Il est peu soluble dans l'eau et dans la ligroïne, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. La solution dans l'alcool étendu se colore en beau violet par le chlorure ferrique.

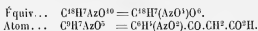
Chauffé avec les alcalins, il donne de l'acide benzoïque et de l'acétophénone.

Le *sel d'argent*,  $C^{18}H^7AgO^6$ , est un précipité amorphe, légèrement soluble dans l'eau.

L'*éther méthylique*,  $C^2H^3(C^{18}H^8O^6)$ , est un liquide qui donne un dérivé sodique amorphe, très stable, soluble dans l'eau et dans l'alcool (Calmann et Perkin).

L'*éther éthylique*,  $C^4H^1(C^{18}H^8O^6)$ , est un liquide qui bout presque sans décomposition entre 165 et 175 degrés, sous une pression de 20 millimètres; à la pression ordinaire, il passe entre 265 et 270 degrés. Après une ébullition de quelques minutes, il perd de l'alcool et donne de l'acide dihydrobenzoylacétique,  $C^{36}H^{12}O^8$ ; au bout d'un quart d'heure d'ébullition, on obtient de l'acide acétique, de l'acétophénone et un corps cristallisé  $(C^{18}H^6O^4)^3$ , qui fond à 273-275 degrés. Bouilli avec de l'acide sulfurique étendu, il se dédouble en gaz carbonique, acétophénone et alcool; il s'unit à la phénylhydrazine, donne avec le perchlorure de phosphore le chlorure  $\alpha$ -cinnamique, etc. Bref, il se comporte avec la plupart des réactifs comme l'éther acétylacétique.

#### *Acide para-nitrobenzoylacétique.*



De même que le phénylpropiolate d'éthyle, dissous dans l'acide sulfurique, fixe de l'eau et se transforme en benzoylacétate d'éthyle, de même aussi le p-nitrophénylpropiolate éthylique fournit dans les mêmes conditions l'acide p-nitrobenzoylacétique :



On dissout l'éther nitré dans dix fois son poids d'acide sulfurique concentré et on chauffe à 35 degrés, jusqu'à ce qu'une petite quantité du produit se dissolve sans résidu dans la soude étendue. En versant alors le tout sur de la glace, il se sépare une masse blanche, amorphe, qu'on lave à l'eau et qu'on fait cristalliser dans la benzine. S'il ne se forme pas de précipité notable, il faut agiter immédiatement avec de l'éther, laver celui-ci avec de l'eau, puis le déshydrater avant de l'évaporer. Le résidu est purifié par cristallisation dans la benzine (Perkin et Bellenot).

L'acide p-nitré cristallise dans la benzine en prismes microscopiques, peu solubles à froid dans la benzine et la ligroïne, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone; la solution alcoolique donne avec le chlorure ferrique une belle couleur violette, un peu plus rouge toutefois que celle qu'on obtient avec l'acide benzoïlacétique. Il fond à 135 degrés, en perdant de l'acide carbonique; chauffé seul, ou en présence des alcalis et de l'acide sulfurique étendu, il se dédouble en acide carbonique et en p-nitro-acétophénone.

Ses sels sont cristallisables, mais peu stables.

Le sel de cuivre détonc à 170 degrés.

L'éther méthylque,  $C^3H^2[C^{16}H^7(AzO^4)O^6]$ , obtenu avec l'esprit de bois et le gaz chlorhydrique, est en prismes microscopiques, fusibles à 106-107 degrés. Il est peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans le chloroforme, la benzine et la ligroïne.

Le dérivé sodique,  $C^{20}H^8NaAzO^{10}$ , est sous forme d'une masse jaune, cristalline.

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{18}H^7AzO^{10})$ , se prépare avec l'acide libre dissous dans l'alcool absolu; on fait passer un courant de gaz chlorhydrique, de manière que la température reste au-dessous de 10 degrés. Après deux ou trois heures, on précipite à la glace une huile jaunâtre, qui est un mélange d'éther éthylique et de p-nitroacétophénone; on l'épuise par l'éther, on évapore et on reprend par la benzine, qu'on additionne de ligroïne pour précipiter la p-nitro-acétophénone.

Cristaux aiguillés, à peine colorés, fusibles à 49-50 degrés, très solubles dans la benzine, l'alcool et l'éther, moins solubles dans la ligroïne.

Le nitroso-p-nitrobenzoïlate d'éthyle,  $C^{22}H^{10}(AzO^3)AzO^{10}$ , en atomes :



se prépare en faisant passer un courant de gaz azoteux dans une dissolution étherée et refroidie d'éther éthyl-p-nitrobenzoïlacétique (P. et B.).

Ce dérivé nitrosé cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles fondant vers 220 degrés, en se décomposant. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, les carbonates alcalins, fort peu dans la benzine et la ligroïne.

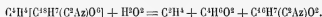
*Acide cyanobenzoylacétique.*Équiv...  $C^{20}H^7AzO^6 = C^{18}H^7(C^2Az)O^6$ .Atom...  $C^{10}H^7AzO^3 = C^6H^5.CO.CH(CAz).KOH$ .

De même que l'éther acétylacétique donne avec le cyanogène un produit de substitution, de même l'éther benzoylacétique, traité par le sodium et le chlorure de cyanogène, fournit un produit analogue.

On dissout 2<sup>gr</sup>,4 de sodium dans l'alcool absolu, on ajoute à froid 20 grammes d'éther benzoylacétique et on fait passer dans le soluté un courant de chlorure de cyanogène, jusqu'à neutralité de la liqueur. On filtre, on évapore, on lave à l'eau et à l'éther, puis on acidule et on épuise par l'éther. Les solutions éthérées abandonnent à l'évaporation un liquide huileux, qui finit par cristalliser; on le purifie par une nouvelle cristallisation (Haller).

L'éther benzoylcyanacétique est en prismes transparents, durs, fusibles à 37°,5. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, les carbonates alcalins; sa solution alcoolique est acide.

Il donne avec la baryte et la chaux des sels solubles. L'acide chlorhydrique en solution alcoolique ne le saponifie pas, mais scinde sa molécule en éthers acétique et benzoïque. Bouilli avec beaucoup d'eau, il se décompose en gaz carbonique, alcool et cyanacétophénone :



## XIII

## ACIDE PHÉNYLFORMYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{18}H^8O^6$ .Atom...  $C^9H^8O^3 = CHO.CH(C^6H^5).CO^2H$ .

Cet acide aldéhyde n'a pas été encore préparé à l'état libre. Wislicenus a obtenu son éther éthylique sous deux formes isomériques, l'une liquide, l'autre solide.

On met de l'éthylate de sodium sec, pulvérulent et récemment préparé, en suspension dans trois fois son poids d'éther pur, et on ajoute des quantités équimoléculaires de phénylacétate et de formiate d'éthyle. Après quelques jours de repos en vase clos, on agite avec de l'eau glacée la masse bien refroidie. On rejette la couche éthérée, qui renferme l'éther phénylacétique non transformé, on acidifie la couche aqueuse et on dissout dans l'éther l'huile qui se dépose. On lave la solution éthérée avec le carbonate sodique, on filtre et on évapore dans le vide. En filtrant le résidu, il reste sur le filtre un produit solide et il passe un liquide de même composition.

L'éther- $\alpha$ ,  $C^4H^4(C^{18}H^8O^6)$ , est un liquide qui passe à 144-145 degrés sous la



pression de 16 millimètres. En solution alcoolique, le perchlorure de fer le colore en violet intense. Les alcools étendus le dédoublent en acides formique et phénylacétique. Il donne avec la phénylhydrazine une combinaison cristalline, fusible à 195-196 degrés, répondant à la formule  $C^{30}H^{12}Az^2O^3$ .

L'éther- $\beta$ , qui possède la même composition, est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et dans l'éther; sa solution n'est pas colorée par le chlorure ferrique. Il s'unit au bain-marie avec la phénylhydrazine pour donner le même corps que son isomère. Lentement à la température ordinaire, ou mieux à son point de fusion, situé à 69-71 degrés, il se convertit en son isomère liquide; il se comporte comme ce dernier vis-à-vis des alcalis (W.).

## BIBLIOGRAPHIE

## DES ACIDES COUMARIQUES ET DE LEURS ISOMÈRES.

- BAESECKE. — Sur la chlorocoumarine. *Soc. chim.*, XIV, 312.  
 BAEYER. — Éther et acide benzoylacétique. *Soc. chim.*, XXXIX, 479.  
 BAEYER et PERKIN. — Sur l'acide benzoylacétique et ses dérivés. *Soc. chim.*, XLIII, 31.  
 BELLENOT et PERKIN. — Acide paranitrobenzoylacétique. *Soc. chim.*, XLIII, 29.  
 BLEIBTREU. — Recherches sur la coumarine. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LIX, 177.  
 BONDZYNSKI. — Sur l'acide suifhydrylcinnamique et ses dérivés. *Soc. chim.*, XLIX, 167.  
 BORDENBENDER et ZWINGER. — Sur la coumarine du mélilot. *Soc. chim.*, I, 145.  
 BOULLAY et BOUTRON-CHARLARD. — Examen chimique de la fève de Tonka. *Journ. de Pharm.*, XI, 480 (1825).  
 BROWN et FITTIG. — Acide ortho-oxyphénylméthylisocrotonique. *Soc. chim.* [3], IV, 50.  
 BUGKA et IRISH. — Oxydation d'acétones par le ferriocyanure de potassium: acide p-tolylglyoxylique. *Soc. chim.*, XLIX, 170.  
 BUCHNER et CURTIUS. — Synthèse d'acides acétoniques au moyen de l'éther diazoacétique. *Soc. chim.*, XLVI, 47.  
 CLAISEN. — Introduction de radicaux acides dans les acétones: éther benzoylacétique. *Soc. chim.*, XLVIII, 393.  
 CLAISEN et LOWMAN. — Nouveau mode de préparation de l'acide benzoylacétique. *Soc. chim.*, XLVIII, 394.  
 CLAU et KROSEBERG. — Acides p-crésylglyoxylique, p-crésyloxyacétique et p-crésylacétique. *Soc. chim.*, XLIX, 280.  
 DELALANDE. — Recherches sur la coumarine ou stéaroptène de la fève Tonka. *Ann. chim. et phys.* [3], VI, 343.  
 DRUSBERG. — Formation de la p-toluy-p-méthylimésatine au moyen de l'acide dichloracétique et de la p-toluidine. *Soc. chim.*, XLV, 586.  
 DYSON et FITTIG. — Dicoumarine et hydrodicoumarine. *Soc. chim.* [3], IV, 48.  
 EBERT (G.). — Recherches sur les acides non saturés: coumarine, acides coumariniques et hydrocoumariniques. *Soc. chim.*, XL, 133.  
 EIGEL. — Action de l'acide bromhydrique et du brome sur la coumarine. *Soc. chim.*, XLV, 342.  
 — Préparation de l'acide p-coumarique. *Soc. chim.*, XLIX, 793.  
 ELKAN. — Sur les acides aldéhydrophénoxyacétiques. *Soc. chim.*, XLVII, 968.  
 ERMENYER. — Sur les acides phénylbromolactiques et l'acide phénylglyoxylique. *Soc. chim.*, XXXIV, 580.  
 — Sur quelques dérivés de l'acide cinnamique. *Soc. chim.*, XXXVII, 13.  
 ERMENYER (Jun.). — Sur l'acide phénylglycidique de Plöchl. *Soc. chim.*, XLVII, 327.  
 FISCHER (Em.). — Sur les acides o-hydrazine-cinnamiques et o-coumariques. *Soc. chim.*, XXXVI, 584.  
 GABRIEL. — Produits de condensation de l'anhydride phthalique. *Soc. chim.*, XXXVI, 598.  
 — Contribution à l'étude des acides cinnamiques: acide métacoumarique. *Soc. chim.*, XXXIX, 347.

- GABRIEL. — Action de l'acide sulfurique sur l'acide acétophénone-o-carbonique. *Soc. chim.*, XLIV, 570.
- Constitution de l'acide phthalylacétique: méthylénphthalide. *Soc. chim.*, XLIV, 568.
- GABRIEL et MICHAEL. — Action des agents déshydratants sur les anhydrides d'acides. *Soc. chim.*, XXX, 564; XXXI, 318; XXXII, 93, 248.
- Acide benzylméthylglycolique. *Soc. chim.*, XXXII, 561.
- GLASER. — Acide phényloxyacrylique. *Soc. chim.*, VIII, 114.
- GOBLEY. — Recherches sur des principes odorants: vanille, faham, fève Tonka, etc. *Journ. Pharm. et Chim.* [3], VIII, 348; XXXIV, 401.
- GUILLETTE. — Sur la matière odorante du mélilot. *Journ. Pharm. et Chim.*, XXI, 172 (1835).
- HALLER. — Dérivés du cyanacétophénone. *Soc. chim.*, XLV, 271; XLVIII, 25.
- HLASIWETZ. — Sur un acide isomérique avec l'acide coumarique. *Soc. chim.*, V, 283.
- HOCHSTETTER. — Action du brome sur l'acide et l'anhydride mélilotiques. *Soc. chim.*, XLV, 313.
- KÖRNER et MENOZZI. — Action de l'iode de méthyle sur la leucine et les corps analogues. *Gaz. chim. ital.*, XI, 549; XII, 350; *Soc. chim.*, XLI, 649.
- KOSMANN. — Coumarine dans l'aspérule odorante. *Journ. Pharm. et Chim.* [3], V, 393.
- LA PROVOSTAYE. — Cristallisation de la coumarine. *Ann. phys. et chim.* [3], VII, 352.
- LIPP. — Sur les acides para et o-nitrophénylglyoxyacryliques. *Soc. chim.*, XLVIII, 179.
- MEYER (P.-J.). — Dérivés de l'acide o-toluyicarboniques. *Deuts. chem. Gesells.*, XVI, 2265; *Soc. chim.*, XLI, 510.
- MEYER (R.). — Dérivés de l'acide oxypropylbenzoïque. *Soc. chim.*, XXXIII, 74.
- MORCAN. — Sur quelques dérivés de l'acide o-nitrocinnamique. *Soc. chim.*, XLIII, 334.
- OGLIALORO. — Acide phénoxy-cinnamique. *Jahresb. der Chem.*, 875 (1880).
- PANAOTOVIC. — Sur l'acide m-méthylisatoïque et sur ses dérivés. *Soc. chim.*, XLV, 373; XLVI, 614.
- PECHMANN. — Nouveau mode de formation des coumarines et synthèse de la daphnétine. *Soc. chim.*, XLIII, 629.
- PERKIN (W.). — Sur quelques dérivés bromés de la coumarine. *Soc. chim.*, XIV, 454.
- Dérivés chlorés et bromés de la coumarine. *Soc. chim.*, XV, 130.
- Dérivés alkylés de l'acide coumarique. *Journ. of the chem. Soc. of London*, XXXIX, 409; *Jahresb. der Chem.*, 793 (1877); *Soc. chim.*, XXIX, 37.
- PIÖCHL. — Sur un acide phénylglycinique ou phényloxyacrylique. *Soc. chim.*, XLII, 605.
- Nouvelles recherches sur l'acide phénylglycidique. *Soc. chim.*, XLVIII, 181.
- ROSER (L.). — Synthèses d'acides acétoniques. *Soc. chim.*, XXXVI, 450.
- ROSSIGN. — Condensations internes des dérivés de l'acide salicylique. *Soc. chim.*, XLIV, 489.
- SCHNELL. — Sur l'aldéhyde nitro-méthylsalicylique et sur ses dérivés. *Soc. chim.*, XLIV, 287.
- TÄGE. — Aldéhydes nitrosalicyliques et nitrocoumarine. *Soc. chim.*, XLIX, 277.
- TIEMANN et HENZFELD. — Synthèse de la coumarine par l'aldéhyde salicylique. *Soc. chim.*, XXIX, 30.
- TIEMANN et LUDWIG. — Sur l'aldéhyde méta-oxybenzoïque et ses dérivés: acide m-coumarique. *Soc. chim.*, XXXIX, 333.
- VOGEL. — Sur l'existence de l'acide benzoïque dans la fève Tonka et dans les fleurs de mélilot. *Journ. Pharm.*, VI, 305 (1820).
- WILL. — Sur la naringine et l'acide naringinique. *Soc. chim.*, XLV, 849; XLVIII, 449.
- WISLIGENUS (J.). — Sur la position des atomes dans l'espace. *Deuts. chem. Gesells.*, XX, 3306; *Soc. chim.*, XLIX, 461.
- WISLIGENUS (W.). — Éthers oxalique et phénylacétique: acide phénylpyruvique. *Soc. chim.*, XLVIII, 144.
- Sur quelques éthers d'acides aldéhydiques. *Soc. chim.*, XLIX, 995.
- ZWINGER. — Acide coumarique, hydrocoumarine et acide hydrocoumarique. *Soc. chim.*, XIV, 451.

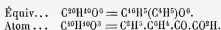
## III

ACIDES  $C^{20}H^{10}O^6$ .

On connaît actuellement une quinzaine d'acides répondant à la formule  $C^{20}H^{10}O^6$ . Les uns sont *phénoliques*, comme l'acide méthylcoumarique; les autres sont *aldéhydiques*, comme l'acide aldéhydocinnamique; la plupart sont *acétoniques*, comme les acides xylylglyoxylique, benzoylpropionionique, méthylbenzoylacétique; quelques-uns sont des *acides-alcools*, comme l'acide phényloxycrotonique. On retrouve donc ici tous les acides à fonction complexe qui appartiennent aux séries moins carbonées. Ils se préparent, d'ailleurs, par des méthodes analogues et jouissent des mêmes propriétés générales.

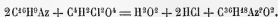
## I

## ACIDE ÉTHYLBENZOYLFORMIQUE.



L'acide libre n'a pas encore été préparé. Pauksch a obtenu deux dérivés isatiniques en prenant pour point de départ les amido-éthylbenzines.

La *p-phénétyl-p-éthylimésatine*,  $C^{26}H^{18}Az^2O^2$ , se prépare en chauffant pendant huit à dix heures au bain-marie 4 parties de p-amido-éthylbenzine,  $C^{12}H^4(C^4H^5)AzH^2$ , avec 1 partie d'acide dichloracétique :



On épuise par l'eau et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool.

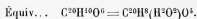
On obtient des lamelles jaune d'or d'imésatine, et une substance incolore qui se sublime à 220-225 degrés.

La *p-éthylisatine*,  $C^{16}H^{14}(C^4H^5)AzO^4$ , se prépare en traitant le corps précédent par l'acide chlorhydrique.

Elle cristallise dans l'eau en magnifiques aiguilles rouges, fusibles à 137 degrés (P.).

## II

## ACIDE ORTHO-PROPIOCUMARIQUE.

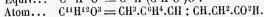
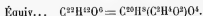


La *propiocoumarine*,  $\text{C}^{20}\text{H}^8\text{O}^4$ , qui est l'anhydride interne de cet acide, a été formée synthétiquement par Perkin en chauffant l'aldéhyde salicylique sodé avec l'anhydride propionique :



Elle se dépose dans l'alcool en cristaux rhombiques (Fletcher), fusibles à 90 degrés, bouillant à 292°,5 ; elle possède l'odeur agréable de la coumarine. Elle est à peine soluble dans les solutions alcalines froides, peu soluble dans l'eau, même à chaud, assez soluble dans l'alcool. Traitée à chaud par la potasse caustique, elle donne de l'acide salicylique, et sans doute aussi son produit d'hydratation, l'acide propiocoumarique. Elle s'unit au brome, à la manière de son homologue inférieur.

## ACIDE MÉTHYLPROPIOCUMARIQUE.



Perkin a préparé deux acides méthyliques répondant à cette formule, les acides  $\alpha$  et  $\beta$ .

1° *Acide- $\alpha$ .*

L'éther méthylque de cet acide prend naissance lorsqu'on fait réagir l'iode de méthyle sur la propiocoumarine.

Il cristallise dans l'alcool en prismes monocliniques (F.), fusibles à 118 degrés, très solubles dans l'alcool, beaucoup moins dans la ligroïne. L'acide chlorhydrique le décompose à l'ébullition. Avec l'acide sulfurique et le perchlorure de phosphore, on obtient de la propiocoumarine.

Le *sel de baryum*, qui est amorphe, est très soluble dans l'eau.

L'*éther méthylque*,  $\text{C}^2\text{H}^2[\text{C}^{20}\text{H}^8(\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2)\text{O}^4]$ , est un liquide bouillant à 274-275 degrés, ayant pour densité 1,1112 à 15 degrés et 1,1061 à 30 degrés (P.).

2° *Acide- $\beta$ .*

Obtenu synthétiquement par Perkin au moyen de l'éther méthylque de l'aldéhyde salicylique, de l'anhydride acétique et du propionate de sodium.

Il cristallise en prismes monocliniques (F.), fusibles à 107 degrés, très solubles dans l'alcool et la benzine, fort peu dans la ligroïne. Il donne avec le perchlorure de phosphore un chlorure,  $C^{22}H^{14}ClO^4$ ; l'acide sulfurique le polymérise.

Le *sel de baryum*,  $C^{22}H^{11}BaO^6$  (à 150 degrés), est en fines aiguilles, assez solubles dans l'eau chaude.

Le *sel de calcium* est une poudre cristalline.

Le *sel d'argent*,  $C^{22}H^{11}AgO^6$ , est un précipité blanc, à peine soluble (P.).

L'*éther méthylique*,  $C^2H^2(C^{22}H^{12}O^6)$ , obtenu en faisant réagir l'alcool méthylique sur le chlorure- $\beta$ , est une huile lourde, qui bout à 286 degrés, ayant pour densité 1,1279 à 15 degrés, et 1,1136 degrés à 30 degrés (P.).

#### ACIDE $\beta$ -ÉTHYLPROPIOCOUMARIQUE.

Équiv ..  $C^{24}H^{11}O^6 = C^{20}H^8(C^4H^3O^2)O^4$ .

Atom ...  $C^{12}H^{11}O^3 = C^2H^5O.C^6H^4.C^4H^4.CO^2H$ .

Obtenu synthétiquement par Perkin en faisant réagir sur l'éther éthylique de l'aldéhyde salicylique un mélange d'anhydride propionique et de propionate de sodium.

Il cristallise en assez grosses tablettes ou en prismes aplatis, fusibles à 133 degrés, très solubles dans l'alcool.

Le *sel de baryum* est en fines aiguilles, assez solubles dans l'eau.

#### $\beta$ -bromopropiocuparine.

Équiv...  $C^{20}H^7BrO^4$ .

Atom ...  $C^{10}H^7BrO^2 = C^6H^3Br.C^4H^4O^2$ .

Dérivé qui prend naissance lorsqu'on attaque par le brome la propiocuparine ou lorsqu'on fait réagir sur l'aldéhyde bromosalicylique sodé l'anhydride propionique et le propionate sodique.

Elle cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, fusibles à 145 degrés, distillables presque sans décomposition, très solubles dans l'alcool bouillant.

#### Dibromopropiocuparine.

Équiv...  $C^{20}H^6Br^2O^4$ .

Atom...  $C^{10}H^6Br^2O^2$ .

Se prépare en chauffant à 150 degrés, en vase clos, une solution sulfocarbomique contenant une molécule de propiocuparine et deux molécules de brome.

Cristaux stables, attaquables seulement par la potasse fondante (P.).

*Acide sulfopropiocoumarique.*

Se prépare au moyen de la propiocoumarine et de l'acide sulfurique fumant.

Le sel de baryum,  $\text{C}^{20}\text{H}^7\text{BaO}^4.\text{S}^2\text{O}^6 + n\text{Aq}$ , se dépose sous forme de cristaux brillants.

## III

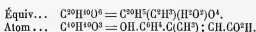
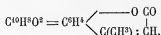
ACIDE ORTHO- $\beta$ -MÉTHYLCOUMARIQUE.

Fig. 201.

La  $\beta$ -méthylcoumarine,  $\text{C}^{20}\text{H}^8\text{O}^4$ , en atomes :



qui est l'anhydride de cet acide, a été formée synthétiquement par Duisberg et Pechmann en faisant réagir le phénol sur l'éther méthylacétique, en présence de l'acide sulfurique.

Elle cristallise dans la benzine en aiguilles, fusibles à 125-126 degrés; elle se comporte comme la coumarine avec les alcalis.

## IV

## ACIDE HOMOCOUMARIQUE.



Schotten a cherché à obtenir l'homocoumarine par le procédé qui sert à préparer la coumarine au moyen de l'aldéhyde salicylique. Il chauffe l'aldéhyde homosalicylique avec son poids d'acétate de sodium sec et un excès d'anhy-

dride acétique; en précipitant par l'eau, il se sépare un liquide huileux, qu'on dissout dans l'éther; la solution étherée est agitée avec du bisulfite sodique pour enlever l'aldéhyde qui n'est pas entré en réaction, puis avec une solution de carbonate sodique pour éliminer l'acide acétocoumarique qui prend naissance dans ces circonstances. Le résidu obtenu n'est encore qu'un mélange, car il commence à entrer en fusion vers 60 degrés et la fusion n'est complète qu'à 88 degrés; d'ailleurs, l'analyse conduit à des valeurs intermédiaires entre ceux de l'homocoumarine et ceux de l'acétate d'aldéhyde acéto-p-homosalicyle. Ce qui rend probable l'existence de l'homocoumarine dans le mélange, c'est la nature de l'acide enlevé par le carbonate sodique: traité par la potasse bouillante, cet acide acétylé fournit de l'acide orthocoumarique (S.).

## V

## ACIDE PROPIO-PARA-COUMARIQUE.

Équiv...  $C^{20}H^{10}O^6$ .Atom...  $C^{10}H^{10}O^3 = OH.C^6H^4.CH:CH.CH^2.CO^2H$ .

L'acide méthylque,  $C^{18}H^8(C^2H^4O^4)O^4$ , en atomes :



a été préparé synthétiquement par Perkin, en 1877, au moyen de l'aldéhyde anisique, de l'anhydride propionique et du propionate de sodium. Il cristallise dans l'alcool en tablettes rectangulaires, fusibles à 154 degrés. A l'ébullition, il fournit du gaz carbonique et probablement de l'anéthol,  $C^{20}H^{12}O^2$ .

Le sel d'argent a pour formule  $C^{12}H^{14}AgO^6$ .

## VI

## ACIDE PROPÉNYLSALICYLIQUE.

Équiv...  $C^{20}H^{10}O^6$ .Atom...  $C^{10}H^{10}O^3 = CH^2.C(CH^3)(OH).CO^2H$ .

FIG. 202.

Syn. — Acide p-propénysalicylique.

Il prend naissance lorsqu'on chauffe au-dessus de son point de fusion l'acide -oxyisopropylsalicylique: il se fait un sublimé fusible à 145-146 degrés. On le

prépare en chauffant le même acide avec de l'acide chlorhydrique étendu (Heymann et Königs). On fait cristalliser le produit de la réaction, d'abord dans l'alcool à 50 degrés, puis dans le sulfure de carbone.

Il cristallise dans ce dernier véhicule en fines aiguilles, sublimables sans décomposition vers 150 degrés, volatiles dans la vapeur d'eau. Il est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone bouillant. Sa solution aqueuse prend une coloration intense, d'un rouge violet, avec le perchlorure de fer. L'amalgame de sodium le transforme en acide iso-oxycuminique,  $C^{20}H^{12}O^6$ .

Le sel de cuivre,  $C^{20}H^9CuO^6 + H^2O^2$ , est en petits cristaux d'un vert-olive, à peine solubles dans l'eau.

Le sel d'argent est un précipité cristallin.

L'acide poly-*p*-propénylsalicylique,  $(C^{20}H^{10}O^6)^n$ , se forme lorsqu'on fait bouillir pendant une demi-heure une solution d'acide oxyisopropylsalicylique avec son volume d'acide chlorhydrique fumant. Il fond à 230 degrés, en perdant de l'acide carbonique, et ne se volatilise pas dans la vapeur d'eau. Il est insoluble dans l'eau et dans le sulfure de carbone, assez soluble à chaud dans l'acide acétique, l'alcool et l'éther; sa solution aqueuse se colore en violet par le chlorure ferrique. L'amalgame de sodium est sans action sur lui.

Le sel de cuivre,  $C^{20}H^9CuO^6 + Aq$ , est un précipité pulvérulent, floconneux, qui devient peu à peu cristallin en passant au vert; il est insoluble dans l'eau.

Le sel d'argent,  $C^{20}H^9AgO^6$ , est un précipité blanc, insoluble dans l'eau (H. et K.).

## VII

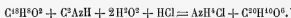
### ACIDE PHÉNYL- $\alpha$ -OXYCROTONIQUE.

Équiv...  $C^{20}H^{10}O^6 = C^8H^5(C^{12}H^5)O^6$ .

Atom...  $C^{10}H^{10}O^3 = C^6H^5.CH : CH.CH(OH).CO^2H$ .

Il a été préparé synthétiquement en 1876 par Matsmoto en appliquant à l'aldéhyde cinnamique la réaction qui transforme l'essence d'amandes amères en acide phénylglycolique ou formobenzoylique.

On fait bouillir, pendant deux jours, 1 partie d'essence de cannelle pure avec 150 parties d'eau, 5 à 6 parties d'acide cyanhydrique à 12 pour 100 et 7 à 8 parties d'acide chlorhydrique concentré; on filtre, on évapore à sec, et le résidu, après un lavage à l'eau froide, est purifié par cristallisation dans l'eau bouillante :



On l'obtient plus facilement en saponifiant à l'ébullition, par l'acide chlorhydrique étendu, le nitrile correspondant. Pour préparer ce dernier,  $C^{18}H^8O^2.C^2Az$  on ajoute une molécule de cyanure de potassium à une molécule d'aldéhyde cinnamique dissoute dans un peu d'éther; on traite le tout par l'acide chlorhy-



drique concentré, tant qu'il se dégage de l'acide cyanhydrique, et on épuise le produit de la réaction par l'éther. A l'évaporation, surtout en présence de la ligroïne, il reste une masse cristalline, qu'on purifie dans la benzine ou le chloroforme, en présence de la ligroïne (Peine).

L'acide phényl- $\alpha$ -oxycrotonique cristallise dans l'eau en longues aiguilles, fusibles à 115 degrés (M.), à 115-116 degrés (P.), peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Chauffé au-dessus de son point de fusion, il se décompose partiellement, à la manière de l'acide isophénylcrotonique de Fittig. Ses sels ont été étudiés par Peine et Matsmoto.

Les *sels alcalins* sont déliquescents (M.).

Le *sel de baryum*,  $C^{20}H^9BaO^6 + nAq$ , cristallise avec facilité.

Le *sel de plomb*,  $C^{20}H^9PbO^6 + H^2O^2$ , cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles, groupées sphériquement. Il est notablement soluble dans l'eau, ce qui permet sa séparation du cinnamate de plomb.

Le *sel d'argent*,  $C^{20}H^9AgO^6$ , est un précipité blanc, qui noircit rapidement à la lumière (M.).

L'*éther méthylque*,  $C^2H^2(C^{10}H^{10}O^6)$ , obtenu au moyen du gaz chlorhydrique et de l'alcool, est un liquide jaune clair, bouillant à 290 degrés (P.).

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{20}H^{10}O^6)$ , qui présente les mêmes propriétés physiques, bout à 295 degrés.

Comme l'acide cinnamique, l'acide phényloxycrotonique est un corps incomplet, pouvant fixer du brome, mais l'attaque est si énergique qu'il se forme non seulement un produit d'addition, mais encore des dérivés de substitution (M.).

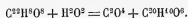
## VIII

### ACIDE ORTHO-PROPIOPHÉNONE-CARBONIQUE.

Équiv...  $C^{20}H^{10}O^6$ .

Atom...  $C^{10}H^{10}O^3 = CH^3.CH^2.CO.C^6H^4.CO^2H$ .

Acide-acétone obtenu par Gabriel et Michael en faisant bouillir l'acide phthalylpropionique avec une lessive alcaline :



On acidule avec l'acide chlorhydrique, on épuise par l'éther, on évapore ce dernier et le liquide huileux, qui se concrète bientôt, est purifié par cristallisation dans l'eau bouillante. Il cristallise dans l'alcool étendu en fines aiguilles, incolores, fusibles à 91-92 degrés.

Le *sel d'argent*,  $C^{20}H^9AgO^6$ , est en fins cristaux, assez solubles dans l'eau (G. et M.).

*Anhydride propiophénone-carbonique.*Équiv...  $C^{20}H^8O^4$ .Atom...  $C^{40}H^8O^8 = C^6H^4 \begin{matrix} < C : CH.CH^3 \\ > CO > O. \end{matrix}$ Syn. — *Phthaléthylidène*. — *Éthylidène-phthalide*.

Obtenu par Roser en distillant l'anhydride de l'acide p-benzoylpropio-o-carbonique :



On peut aussi chauffer à 250-260 degrés l'anhydride phthalique avec l'acide succinique et l'acétate de sodium (Gabriel).

Il fond à 63-64 degrés (G.), à 67-69 degrés (R.) et cristallise dans l'eau en petites lamelles brillantes, peu solubles dans l'eau bouillante, assez solubles dans l'alcool. A l'ébullition, les alcalis le transforment dans l'acide correspondant. Sous l'influence de l'acide hypoazotique, il fixe ce corps pour engendrer un dinitrure d'éthylidène-phthalide,  $C^{20}H^8(AzO^4)^2O^4$ , corps qui cristallise en petits prismes transparents, fusibles à 90 degrés (G.). Avec l'ammoniaque alcoolique à 100 degrés, on obtient l'amide propiophénone-o-carbonique, qui cristallise en aiguilles fusibles à 159 degrés.

## IX

## ACIDE ORTHO-XYLYLGLYOXYLIQUE.

Équiv...  $C^{20}H^{10}O^6 = C^4H(C^4H^5O^6)$ .Atom...  $C^{40}H^{10}O^3 = (CH^2)^2.C^6H^3.CO.CO^2H$ .

Il a été préparé par Buchka et Irish par oxydation, au moyen du ferricyanure de potassium, du méthyl-o-xylacétone,  $C^{20}H^{12}O^3$ .

Cet acide acétonique fond à 92 degrés.

Le sel de baryum,  $C^{20}H^{10}BaO^6$ , cristallise en fines aiguilles.

Claus avait avancé qu'on n'obtient d'acides  $\alpha$ -acétoniques par oxydation qu'en partant des aldéhydes secondaires dans lesquels le résidu alcoolique est dans la position ortho, mais il en est de même des acétones aromatiques mixtes lorsqu'on les traite par des oxydants convenablement choisis.

## X

## ACIDE PARA-XYLYLGLYOXYLIQUE.

Équiv...  $C^{20}H^{10}O^6 = C^4H(C^6H^5O^6).$ Atom ...  $C^{40}H^{40}O^3 = (CH^3)^2.C^6H^5.CO.CO^2H.$ 

FIG. 203.

Lorsqu'on oxyde le méthyl-p-xylylacétone par l'acide azotique, on obtient l'acide isoxylique de Jacobsen et un acide non volatil, l'acide méthylphtalique.

Le résultat est différent lorsqu'on abandonne pendant quelques heures à lui-même un mélange formé de 15 grammes d'acétone et de 31<sup>gr</sup>,6 de permanganate dans 3 ou 4 litres d'eau. Le nouveau corps que les acides séparent de ses sels à l'état d'une huile épaisse, jaunâtre, cristallise à la longue dans l'air sec en une masse rayonnée, qui redevient liquide à l'air. Séché rapidement dans du papier buvard, il est en cristaux fusibles vers 75 degrés, fort peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique glacial. Il se décompose au-dessus de 200 degrés en gaz carbonique et aldéhyde de l'acide diméthylbenzoïque. Avec le phénol et l'acide sulfurique, il engendre une matière colorante d'un rouge-cinabre, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis. Chauffé avec de l'acide nitrique étendu, il fournit de l'acide p-diméthylbenzoïque.

Les sels de potassium et de sodium sont très solubles dans l'eau.

Le sel de calcium,  $2C^{20}H^5CaO^6 + 3H^2O^2$ , est en petites aiguilles, perdant leur eau de cristallisation à 120 degrés.

Le sel de baryum,  $C^{20}H^5BaO^6 + 3H^2O^2$ , présente les mêmes caractères que le précédent.

Le sel d'argent,  $C^{20}H^5AgO^6$ , est un précipité blanc, cristallin.

L'éther éthylique,  $C^4H^1(C^{20}H^{10}O^6)$ , est un liquide mobile, très réfringent.

L'amalgame de sodium réagit sur l'acide xylylglyoxylique pour engendrer un nouvel acide, soluble dans l'eau, sans doute l'acide p-xylyloxyacétique,  $C^{20}H^{12}O^6$ .

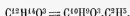
En chauffant pendant quelque temps un mélange de 2 parties d'acide xylylglyoxylique avec 5 parties d'anhydride acétique et 5 parties d'acétate de sodium, on obtient un nouvel acide fusible à 132 degrés, cristallisant dans l'eau chaude en aiguilles assez solubles dans l'éther et la ligroïne, sublimables au-dessus du point de fusion, probablement l'acide diméthylcinnamique,  $C^{18}H^6(C^2H^3)^2O^4$  (Claus et Wollner).

## XI

## ACIDE MÉTHYLBENZOYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{20}H^{10}O^6 = C^4H(C^2H^3)(C^{14}H^6O^3)O^4$ .Atom...  $C^{10}H^{10}O^3 = C^6H^5.CO.CH(CH^3.CO^2H)$ .

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{20}H^{10}O^6)$ , en atomes :



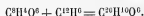
a été préparé synthétiquement par Perkin et Calman en chauffant, au réfrigérant ascendant, 120 grammes d'alcool absolu contenant 11 grammes de sodium, avec 80 grammes d'iodure de méthyle et 90 d'éther benzoylacétique; on chauffe le tout pendant trois heures environ à 100 degrés.

On obtient un liquide huileux, aromatique, bouillant à 226-227 degrés sous la pression de 225 millimètres, et à 235 degrés sous celle de 300 millimètres. Il donne avec le perchlorure de phosphore l'éther  $\alpha$ -méthyl- $\beta$ -chlorocinnamique,  $C^4H^4(C^{18}H^8ClO^4)$ .

## XII

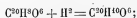
ACIDE  $\beta$ -BENZOYLPROPIONIQUE.Équiv...  $C^{20}H^{10}O^6 = C^6H^4(C^{14}H^6O^3)O^4$ .Atom...  $C^{10}H^{10}O^3 = C^6H^5.CO.CH^2.CH^2.CO^2H$ .

Il a été formé synthétiquement en 1882 par Burcker en faisant réagir le chlorure d'aluminium sur un mélange de benzine et d'anhydride succinique :



Il prend naissance dans plusieurs réactions :

1° Lorsqu'on réduit par l'hydrogène naissant l'acide benzoylacrylique (Pechmann) :



2° En faisant bouillir avec l'acide sulfurique étendu l'éther éthylique de l'acide benzoylsuccinique, il se fait du gaz carbonique, de l'alcool et de l'acide benzoylpropionique (Perkin) :



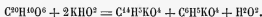
3° Chauffé au-dessus de son point de fusion, l'acide benzoyl-isosuccinique perd de l'acide carbonique et fournit de l'acide benzoylpropionique, fusible à 116 degrés (Kucs et Paal).

Le chlorure a été obtenu par Claus au moyen de la benzine, du chlorure de succinyle, du sulfure de carbone et du chlorure d'aluminium.

On met dans un matras 500 grammes de benzine pure, 50 grammes d'anhydride succinique et 75 grammes de chlorure d'aluminium. La réaction s'établit à froid entre ces trois corps et dure environ quatre jours. Lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique n'a plus lieu, on projette le mélange brun, par petites portions, dans une grande quantité d'eau, en ayant soin d'agiter et d'ajouter de temps à autre un peu d'acide chlorhydrique, afin de faciliter le passage de l'acide organique dans la benzine; on sépare cette dernière et on l'agite à plusieurs reprises avec une solution de potasse caustique, non en excès, de manière à éviter l'émulsion du mélange. Il ne reste plus qu'à précipiter la lessive alcaline par l'acide chlorhydrique; on lave le précipité à l'eau froide et on le fait cristalliser dans l'eau bouillante (Burcker).

L'acide  $\beta$ -benzoylbenzoïque cristallise dans l'eau en prismes incolores, qui appartiennent au système orthorhombique et qui retiennent une molécule d'eau de cristallisation. Il se dissout facilement à froid dans l'éther, l'alcool, la benzine, le chloroforme, et tous ces dissolvants l'abandonnent à l'évaporation spontanée en paillettes nacrées, anhydres; il est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau bouillante. Il fond dans l'eau chaude, avant d'entrer en dissolution, bien que son point de fusion soit situé à 116 degrés; au-dessus de cette température, il se colore en rouge orangé et peut encore cristalliser, en gardant cette couleur, si l'on n'a pas trop chauffé.

Fondu avec la potasse, il se dédouble en acides benzoïque et propionique :



L'acide nitrique, d'une densité de 1,3, dégage des vapeurs nitreuses, surtout à chaud, et provoque un dédoublement analogue au précédent; il en est de même de l'acide chromique et surtout du mélange chromique (B.).

Soumis à l'action de l'amalgame de sodium, il se convertit en acide phényloxybutyrique (B.). Il donne avec le sulfure de phosphore du phénylthiophène,  $\text{C}^8\text{H}^3(\text{C}^{12}\text{H}^5)\text{S}^2$  (P.).

Les *sels alcalins* sont amorphes, très solubles dans l'eau, à peine dans l'alcool.

Le *sel de baryum*,  $\text{C}^{20}\text{H}^9\text{BaO}^6 + \text{H}^2\text{O}^2$ , se prépare en saturant à chaud l'acide libre par l'hydrate de baryte. A l'évaporation, il se dépose des cristaux blancs, mamelonnés, solubles dans l'eau, à peine dans l'alcool, le chloroforme et la benzine. Il perd à 100 degrés son eau de cristallisation.

Le *sel de calcium*,  $\text{C}^{20}\text{H}^9\text{CaO}^6 + 3\text{Aq}$ , obtenu en saturant une solution chaude d'acide libre par le carbonate calcique, se dépose sous forme de belles aiguilles prismatiques, orthorhombiques, perdant leur eau de cristallisation à 100-110 degrés. A une température plus élevée, il se dégage des vapeurs jaunes, qui se condensent en un liquide jaune brun, doué d'une odeur agréable, tandis qu'il reste dans la cornue du carbonate de chaux.

Le *sel de cobalt*,  $\text{C}^{20}\text{H}^9\text{CoO}^6$ , obtenu par double décomposition entre un sel

alcalin et l'azotate de cobalt, se dépose à l'évaporation spontanée en petits cristaux rouges, mamelonnés, qui retiennent deux molécules d'eau; à chaud, ils se déshydratent et deviennent bleus, mais ils reprennent leur couleur primitive dans l'air humide.

Il est soluble dans l'eau, surtout à chaud, insoluble dans les autres dissolvants.

Le *sel de cuivre*,  $C^{10}H^9CuO^6$ , est un précipité bleu verdâtre, qui devient cristallin au bout de quelque temps. Il est à peine soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, qui finit par le transformer en un sel basique bleuâtre. Il est légèrement soluble dans l'alcool et dans le chloroforme, insoluble dans l'éther.

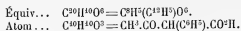
Le *sel de plomb* est un précipité blanc, devenant cristallin avec le temps. Il est assez soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*,  $C^{20}H^9AgO^6$ , préparé par double décomposition, est un précipité blanc, cailleboté, colorable à la lumière. Il fond dans l'eau bouillante, finit par se dissoudre, et, par le refroidissement, à l'abri de la lumière, il se dépose des aiguilles cristallines, qui se réunissent en barbes de plume.

L'*ether éthylique*,  $C^4H^4(C^{20}H^{10}O^6)$ , est en cristaux blancs, fusibles à 32 degrés, bouillant vers 160 degrés. Avant d'atteindre cette dernière température, il prend une coloration rouge-sang; au-dessus de 160 degrés, il se décompose en répandant une odeur très aromatique (Burcker).

### XIII

#### ACIDE PHÉNYLACÉTYLACÉTIQUE.



Heckmann a préparé l'acide dinitré et l'éther correspondant. Pour préparer ce dernier, on dissout du sodium dans dix fois son poids d'alcool absolu et on ajoute un peu plus que la quantité théorique (1 mol. 4/10) de bromodinitrobenzine en solution saturée à chaud dans l'alcool absolu ( $Br : AzO^2 = 1 : 2 : 4$ ). Il se sépare peu à peu du bromure de sodium et la réaction est complète au bout de six à sept jours, à une température de 20-25 degrés. Une affusion d'eau redissout le bromure et détermine la formation d'un précipité jaune brun, abondant, qui cristallise dans l'alcool bouillant en lamelles jaune d'ambre et qui retient ordinairement un peu de bromobenzine dinitrée. Pour enlever cette dernière, on dissout l'acide dans la potasse étendue, on filtre aussitôt et on précipite par l'acide chlorhydrique. Après une nouvelle cristallisation dans l'alcool bouillant, le produit est tout à fait pur.

L'éther o-p-dinitrophénylacétique cristallise dans le chloroforme en prismes volumineux, d'un jaune d'ambre, appartenant au système triclinique. Il fond à 94 degrés et se décompose à une température plus élevée avec déflagration. Il est peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme. La potasse étendue et froide le dissout avec une coloration brune; à

l'ébullition, il se fait un produit cristallin qui se change en un produit noir, dont la combinaison argentique est très explosible. Avec l'acide sulfurique étendu et bouillant, l'éther se décompose lentement, dégage de l'acide carbonique, tandis qu'il passe avec l'eau à la distillation de l'acide acétique et du *om*-dinitrotoluène.

Le résidu de la distillation, après avoir renouvelé plusieurs fois l'eau, renferme l'acide *o-p*-dinitrophénylacétique,  $C^8H^5[C^{12}H^3(AzO^2)^2]O^6$ , en atomes :



Cet acide cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles jaunes, fusibles à 160 degrés. Dans la réaction qui lui donne naissance, une partie du produit serait donc saponifiée, le reste étant décomposé plus profondément (H.).

#### XIV

##### ACIDE PARA-ALDÉHYDHYDROCINNAMIQUE.

Équiv...  $C^{20}H^{10}O^6$ .

Atom...  $C^{10}H^{10}O^3 = CHO.C^6H^4.CH^3.CH^2.CO^2H.$

On ne connaît que le dérivé dibromé, l'acide *dibromaldéhyddhydrocinnamique*,  $C^{20}H^8Br^2O^6$ , obtenu par Löw en traitant par le brome l'acide aldéhyddhydrocinnamique (voy. ce mot).

Il cristallise dans l'alcool méthylique en prismes qui fondent à 176 degrés, en se décomposant. Il est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme (L.).

#### XV

##### ACIDE ORTHO-P-DIMÉTHYLPHÉNYLGLYOXYLIQUE.

Équiv...  $C^{20}H^{10}O^6$ .

Atom...  $C^{10}H^{10}O^3 = (CH^3)^2.C^6H^3.CO.CO^2H.$



FIG. 204.

SYN. — *Acide op-diméthylbenzoylformique.*

Lorsqu'on attaque le métaxylyène par le chlorure d'acétyle, en présence du chlorure d'aluminium, on obtient un seul et même corps, l'acétone *o-p*-dimé-

thylacétylbenzine, liquide huileux, incolore, bouillant à 227-228 degrés, dont l'odeur agréable rappelle celle de la menthe poivrée.

Oxydé à froid par le permanganate de potassium, ce dérivé fournit l'acide  $\alpha$ -acétonique correspondant, liquide huileux, incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans les dissolvants usuels. Dans le vide sec, il se fond en une masse cristalline fusible vers 85 degrés.

Chauffé vers 200 degrés, il se dédouble en gaz carbonique et aldéhyde de l'acide diméthylbenzoïque correspondant (acide xylique). Ses sels subissent une décomposition analogue lorsqu'on fait bouillir leurs solutions avec un excès de base. Bouilli avec de l'acide azotique d'une densité de 1,10, il se dédouble encore de la même manière, c'est-à-dire en gaz carbonique et acide diméthylbenzoïque, fusible à 126 degrés.

Le sel de baryum,  $C^{20}H^9BaO^6 + H^2O^2$ , cristallise en petites aiguilles assez solubles à chaud.

Le sel de calcium,  $C^{20}H^9CaO^6 + H^2O^2$ , présente les mêmes caractères.

Le sel d'argent,  $C^{20}H^9AgO^6$ , est assez soluble à chaud; l'eau bouillante l'abandonne par le refroidissement en amas de petites aiguilles (Claus).

## BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES  $C^{20}H^{10}O^6$ .

- BUCHKA et IRISH. — Oxydation d'acétones par le ferriocyanure de potassium: acide xylylglyoxylique. *Soc. chim.*, XLIX, 170.
- CLAUS. — Méthylacétones mixtes et acides  $\alpha$ -acétoniques qui en dérivent par oxydation: acide op-diméthylbenzoyle formique. *Soc. chim.*, XLVI, 840.
- CLAUS et WOLLNER. — Méthyl-p-xylylacétone. *Soc. chim.*, XLVI, 377.
- DUISBERG et PECHMANN. — Sur les combinaisons du phénol avec les éthers acéto-acétiques: acide méthylcoumarique. *Soc. chim.*, XLII, 587.
- FLETCHER. — Cristallisation de la propiécoumarine. *Journ. of the chim. Soc. of London*, XXXIX, 446.
- GABRIEL. — Action de l'acide nitreux sur quelques composés non saturés: acide o-propiophénone-carbonique. *Soc. chim.*, XLVI, 386.
- HECKMANN. — Acide dinitrophénylacétylacétique. *Soc. chim.*, XLII, 54.
- KUES et PAAL. — Sur l'acide  $\beta$ -benzoylisocuminique: acide benzoylpropionique. *Soc. chim.*, XLVI, 402.
- LÖW (W.). — Aldéhyde téréphtalique: acides aldéhydiques qui en dérivent. *Soc. chim.*, XLVI, 845.
- MATSMOTO. — Préparation de l'acide phényloxyacétonique au moyen de l'aldéhyde cinnamique. *Soc. chim.*, XXV, 323.
- PAUSCH. — Dérivés des amido-éthylbenzines. *Soc. chim.*, XLIII, 478; XLV, 536.
- PECHMANN. — Produits de condensation des acides gras bibasiques: acide benzoylpropionique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 81.
- PEINE. — Dérivés de l'aldéhyde cinnamique: acide phénylglyoxyacétonique. *Soc. chim.*, XLV, 213.
- PERKIN (W.). — Synthèse de la coumarine et dérivés cinnamiques. *Soc. chim.*, XXVI, 217; XXIX, 32.
- Acide ortho-propiécoumarique. *Jahresb. der Chem.*, 570 (1875), et *Journ. of the chim. Soc. of London*, XXXIX, 439.
- ROSER (W.). — Dérivés du phtalyle: acide propiophénone-carbonique. *Soc. chim.*, XLVI, 224.
- SCHOTTEN. — Sur quelques dérivés de l'acide p-homosalicylique. *Soc. chim.*, XXXI, 429.



## IV

ACIDES  $C^{22}H^{12}O^6$ .

## I

## ACIDE DIMÉTHYLCOUMARIQUE.



Fig. 205.

En présence d'un déshydratant, le phénol et ses homologues se combinent avec l'éther acétylacétique ou ses homologues pour engendrer des coumarines ou des oxycoumarines.

La *diméthylcoumarine*,  $C^{22}H^{10}O^4$ , par exemple, qui est l'anhydride de l'acide diméthylcoumarique, se prépare en ajoutant peu à peu à une solution froide de p-crésol et d'éther acéto-acétique, en proportions moléculaires, quatre à cinq fois son volume d'acide sulfurique refroidi. Après quelques heures de contact, on verse le tout sur de la glace, et on purifie le produit de la réaction (Duisberg et Pechmann), en passant par une solution sodique, qu'on précipite par l'acide chlorhydrique, et en faisant cristalliser le précipité dans l'alcool. Le corps ainsi obtenu est la coumarine du toluène ou  $\beta$ -diméthylcoumarine, fusible à 148 degrés (Cohen et Pechmann).

## II

## ACIDE ORTHO-BUTYROCOUMARIQUE.

Équiv...  $C^{22}H^{12}O^6 = C^{22}H^{10}(\overline{H^2O^2})O^4$ .

Atom...  $C^{22}H^{12}O^6 = OH.C^6H^4.CH:CH.CH^2.CH^2.CO^2H$ .

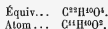
Il a été préparé par Perkin en hydratant avec la potasse l'anhydride correspondant, la butyrocoumarine.

Il cristallise dans l'alcool faible en prismes qui fondent à 174 degrés, en se décomposant partiellement. Il est fort peu soluble dans l'eau et même dans le

chloroforme, ce qui permet de le séparer de son anhydride, très soluble dans l'alcool et dans l'éther; ses solutions ne se colorent pas par les persels de fer.

Le *sel d'argent*,  $C^{22}H^{14}AgO^6$ , est un précipité jaune pâle, qui devient bientôt blanc et cristallin (P.).

*Anhydride butyrocoumarique.*



SYN. — *Butyrocoumarine.*

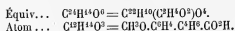
Obtenu par Perkin en faisant bouillir l'aldéhyde salicylique sodé avec l'anhydride butyrique : il se fait de l'aldéhyde butyrosalicylique, qui perd aussitôt une molécule d'eau pour se transformer en anhydride :



Il prend encore naissance lorsqu'on fait bouillir l'aldéhyde butyrosalicylique avec de l'anhydride butyrique et du butyrate de sodium (P.).

Il se dépose dans l'eau en cristaux qui appartiennent au système monoclinique (Fletcher). Il fond à 70-71 degrés et bout sans décomposition à 299 degrés. Il est fort peu soluble dans l'eau, même à chaud, assez soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il possède une odeur agréable, qui rappelle celle de la coumarine.

ACIDES MÉTHYLBUTYROCOUMARIQUES.



1° *Acide-α.*

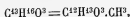
On traite la butyrocoumarine sodique par l'iodure de méthyle (Perkin).

Il se dépose dans l'alcool en cristaux transparents, fusibles à 88 degrés, appartenant au système monoclinique (F.). Il est assez soluble dans la ligroïne, beaucoup plus dans l'alcool. L'acide sulfurique et le perchlorure de phosphore le transforment en butyrocoumarine.

Le *sel de baryum* est très soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent* est sous forme d'un précipité blanc, qui devient cristallin par le repos.

L'*éther méthylique*,  $C^2H^3(C^{24}H^{14}O^6)$ , en atomes :



obtenu avec l'alcool et le gaz chlorhydrique, est une huile lourde, bouillant à 282 degrés, ayant pour densité 1,104 à 15 degrés et 1,0882 à 30 degrés (P.).

## 2° Acide-β.

On chauffe l'éther méthylique de l'aldéhyde salicylique avec de l'anhydride butyrique et du butyrate de sodium.

Il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, fusibles à 105 degrés, peu solubles dans la ligroïne, très solubles dans l'alcool.

Le *sel de baryum* est moins soluble que celui de l'isomère-α.

Le *sel d'argent* est blanc, amorphe.

L'*ether méthylique*,  $C^3H^3(C^{24}H^{14}O^6)$ , préparé au moyen du chlorure acide et de l'esprit de bois, est un liquide huileux, bouillant à 292 degrés, ayant pour densité 1,11 à 15 degrés et 1,1008 à 30 degrés (P.).

## III

### ACIDE PARA-BUTYROCOUMARIQUE.

Équiv...  $C^{22}H^{12}O^8 = C^{22}H^{10}(H^2O^2)O^4$ .

Atom...  $C^{11}H^{12}O^8 = OH.C^6H^4.C^5H^6.CO^3H$ .

L'*acide méthyl-p-butyrocoumarique*,  $C^{22}H^{10}(C^2H^4O^2)O^4$ , a été préparé par Perkin en chauffant l'aldéhyde anisique avec de l'anhydride butyrique et du butyrate de sodium.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 123-124 degrés.

## IV

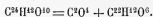
### ACIDE PHÉNYLACÉTOPROPIONIQUE.

Équiv...  $C^{22}H^{12}O^6 = C^{10}H^7(C^{12}H^5)O^6$ .

Atom...  $C^{11}H^{12}O^6 = CH^3.CO.CH^2.CH(C^6H^5).CO^3H$ .

SYN. — *Acide α-phényl-lévulinique*.

Il a été préparé par Baeyer et Perkin en faisant bouillir avec de l'acide sulfurique étendu l'éther phénylacétosuccinique :



Il cristallise dans l'eau en lamelles qui fondent à 126 degrés, solubles dans les dissolvants usuels. Au contact de l'amalgame de sodium, il fixe une molécule d'hydrogène pour se convertir en alcool-acide,  $C^{22}H^{14}O^6$ . En chauffant son sel

de soude avec le phosphure de soufre, on obtient du méthylphénylthiophène (1. 2. 4).

Le sel de zinc, qui est caractéristique, cristallise en longues aiguilles.

## V

ACIDE PARA-TOLUYL- $\beta$ -PROPIONIQUE.

Équiv...  $C^{22}H^{12}O^6$ .

Atom...  $CH^3.C^6H^4.CO.CH^2.CH^2.CO^2H$ .

Le chlorure de cet acide prend naissance lorsqu'on attaque le chlorure de succinyle par le p-toluène. Il cristallise dans l'eau en petites aiguilles, fusibles à 127 degrés (Claus).

## VI

## ACIDE DIMÉTHYLBENZOYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{22}H^{12}O^6 = C^{18}H^6(C^2H^3)^2O^6$ .

Atom...  $C^{11}H^{12}O^3 = (CH^3)^2.C^6H^3.CO.CH^2.CO^2H$ .



FIG. 206.

Syn. — Acide p-xylyl- $\beta$ -acétonique.

Claus et Fickert ont démontré que l'oxydation directe des acétone mixtes et leur transformation en acides acétoniques est possible au moyen du permanganate de potassium. C'est ainsi qu'on obtient un acide benzoylacétique diacétylé, en même temps qu'un acide xylylcarbonique, lorsqu'on ajoute peu à peu une solution de 31<sup>gr</sup>,6 de permanganate dans 16 grammes d'éthyl-p-xylylacétone dans 4 litres d'eau. On agite la solution acidifiée et filtrée avec de l'éther; celui-ci, à l'évaporation, fournit les deux acides qu'on sépare en passant par les sels de baryum, celui de l'acide acétonique étant le moins soluble.

L'acide diméthylbenzoylacétique cristallise dans un mélange de chloroforme et de ligroïne en grosses aiguilles, fusibles à 132 degrés, peu solubles dans l'eau, facilement dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme.

Le sel de sodium,  $C^{22}H^{11}NaO^6 + H^2O^2$ , est en croûtes cristallines, solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*,  $C^{22}H^{11}BaO^6 + 2H^2O^2$ , est en gros prismes cannelés, vitreux, fort peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel de calcium*,  $C^{22}H^{14}CaO^6 + 5Aq$ , est en aiguilles, également peu solubles à froid.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc (C. et F.).

## VII

### ACIDE ÉTHYLBENZOYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{22}H^{12}O^6$ .

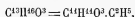
Atom...  $C^{14}H^{12}O^3 = C^6H^5.CO.C(C^2H^5).CO^2H$ .

A une solution refroidie de 1,2 partie de sodium dans l'alcool absolu, on ajoute 10 parties d'éther benzoylacétique et autant d'iodure d'éthyle; on chauffe le tout, jusqu'à ce qu'une portion de la masse, étendue d'eau, n'ait plus de réaction alcaline. On étend d'eau et on en enlève par l'éther une huile brune, formée d'éther éthylbenzoylacétique, qu'on saponifie à froid avec de la potasse alcoolique. Lorsqu'une portion de la masse ne se trouble plus par l'eau, on étend d'eau, on acidule avec l'acide sulfurique et on épuise par l'éther, véhicule qui s'empare de l'acide organique, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

Il cristallise en petites aiguilles, fondant sans décomposition entre 112 et 115 degrés. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Bouilli avec de l'acide sulfurique étendu, il laisse dégager du gaz carbonique.

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{12}H^{12}O^6)$ , en atomes :



est un liquide bouillant à 210-211 degrés sous la pression de 90 millimètres, à 223-224 degrés, sous la pression de 150 millimètres (P.). Lorsqu'on le fait bouillir avec une lessive alcoolique concentrée de potasse caustique, il se scinde en alcool, acides benzoïque et butyrique; avec une solution étendue, on obtient du gaz carbonique, de l'alcool et du propylphénylacétone. Voilà pourquoi, dans la saponification pour avoir l'acide acétonique éthylé, il faut opérer à froid; mais alors la réaction est très lente et elle exige quelques jours pour être terminée.

## VIII

### ACIDE BENZYLACÉTYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{22}H^{12}O^6 = C^8H^5(C^{14}H^7)O^6$ .

Atom...  $C^{14}H^{12}O^3 = CH^3.CO.CH(CH^2.C^6H^5).CO^2H$ .

L'*éther éthylique* correspondant,  $C^4H^4(C^{22}H^{22}O^6)$ , a été préparé par Ehrlich au moyen du chlorure benzylique et de l'éther acétoacétique sodé. On peut le

préparer comme l'éther éthylacétylacétique, d'après le procédé de Conrad et Bischoff.

L'acide libre est un liquide huileux, peu stable, à odeur aromatique. L'eau, dans laquelle il est peu soluble, la décompose à chaud en gaz carbonique et benzylacétone (Ceresole).

Le *sel de baryum*, qui est très soluble dans l'eau, réduit à chaud les sels d'argent; il donne avec le perchlorure de fer un précipité brun, soluble dans l'alcool; avec l'acide azoteux, un nitrobenzylacétone.

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{22}H^{12}O^6)$ , est un liquide qui bout à 276 degrés, dont la densité est de 1,036 à 15-16 degrés. La potasse alcoolique très concentrée le dédouble en alcool, acide carbonique et benzylacétone; dans l'alcool faible, l'amalgame de sodium donne de l'acide benzyloxybutyrique,  $C^{22}H^{14}O^6$ ; chauffé avec de l'acide sulfurique étendu, il donne l'acide méthylindonaphtène-carbonique,  $C^{22}H^{10}O^4$ .

## IX

## ACIDE ISOBUTYRYLBENZOÏQUE.

Équiv...  $C^{22}H^{12}O^6 = C^{14}H^4(C^8H^8O^2)O^4$ .

Atom...  $C^{14}H^{12}O^3 = (CH^3)^2.CH.CO.C^8H^4.CO^2H$ .

SYN. — *Acide benzoylisopropyl-o-carbonique*.

On fait bouillir l'anhydride correspondant avec une lessive de potasse, additionnée d'un peu d'alcool (Roser).

Il cristallise dans l'eau en aiguilles fusibles à 120-121 degrés. Il donne avec l'amalgame de sodium l'anhydride d'un acide  $C^{22}H^{14}O^6$ .

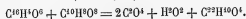
*Anhydride isobutyrylbenzoïque.*

Équiv...  $C^{22}H^{10}O^6$ .

Atom...  $C^{14}H^{10}O^3 = C^8H^4 \begin{matrix} \diagup C : C(CH^3)^2 \\ \diagdown CO \end{matrix} O$ .

SYN. — *Phthalylisopropylidène*.

Obtenu par Gabriel en faisant réagir l'anhydride isobutyrique sur l'anhydride phthalique. Roser chauffe à 250 degrés 1 partie d'acétate de sodium avec 3 parties d'anhydride phthalique et autant d'acide pyrotartrique :

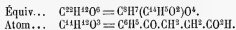


On fait bouillir le produit de la réaction avec de l'eau et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool.

Il cristallise en fines aiguilles, fusibles à 96 degrés, difficilement volatilisables

dans la vapeur d'eau. Il est insoluble dans l'eau froide, à peine dans l'eau bouillante, assez soluble dans l'alcool, surtout à chaud. Une lessive de potasse bouillante le convertit dans l'acide correspondant.

## X

ACIDE  $\gamma$ -BENZOYLBUTYRIQUE.

Le chlorure de glutaryle est dissous dans huit à dix fois son poids de benzine, puis on ajoute, par petites portions, du chlorure d'aluminium; on chauffe jusqu'à 50 degrés, en agitant constamment; il se dégage régulièrement de l'acide chlorhydrique. Après deux heures environ, on ajoute de l'eau acidulée et on décante la couche surnageante; celle-ci est épuisée avec une solution de carbonate sodique. On sursature la solution alcaline avec de l'acide chlorhydrique, ce qui fournit un précipité jaune, résineux, qu'on fait bouillir avec de l'eau légèrement alcoolisée. La solution filtrée abandonne, par le refroidissement, de longues aiguilles aplaties, incolores, très minces, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante (Auger).

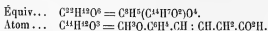
L'acide  $\gamma$ -benzoylbutyrique est alors sous forme de lames allongées, très brillantes, à peine solubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante. Il fond à 125-126 degrés.

Les *sels alcalins* sont très solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum* est un précipité blanc, peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par refroidissement en petites lamelles, groupées en étoiles (A.).

## XI

## ACIDE ANISYLISOCROTONIQUE.



Il prend naissance lorsqu'on fait réagir l'aldéhyde anisique sur l'acide succinique, en présence de l'anhydride acétique, d'après la méthode de Fittig. On traite par l'eau le produit de la réaction, puis par le carbonate sodique, et on épuise par l'éther la solution alcaline; celle-ci, séparée d'une masse poisseuse, qui renferme du dianisyltrylène,  $\text{C}^{36}\text{H}^{48}\text{O}^4$ , laisse précipiter par un acide un mélange de deux corps, l'acide anisylisocrotonique, soluble dans l'eau bouillante, et l'acide dianisylpentolique, insoluble dans l'eau.

L'acide anisylisocrotonique, qui cristallise par le refroidissement, fond à

106°,5; il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Il est isomérique avec l'acide p-méthoxyphénylcrotonique de Perkin (Politis).

Le sel de baryum,  $2\text{C}^{22}\text{H}^{11}\text{BaO}^6 + 3\text{H}^2\text{O}^3$ , est en lamelles peu solubles.

Le sel de calcium,  $2\text{C}^{22}\text{H}^{11}\text{CaO}^6 + 2\text{H}^2\text{O}^3$ , encore moins soluble que le précédent, cristallise en longues aiguilles.

Le sel d'argent,  $\text{C}^{22}\text{H}^{11}\text{AgO}^6$ , est fort peu soluble, même à l'ébullition.

### Acide anisylidibromobutyrique.

Équiv...  $\text{C}^{22}\text{H}^{12}\text{Br}^2\text{O}^6$ .

Atom...  $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{Br}^2\text{O}^3 = \text{CH}^3\text{O}.\text{C}^6\text{H}^1.\text{CHBr}.\text{CHBr}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}.$

Il se forme lorsqu'on dissout l'acide anisylisocrotonique dans de l'acide bromhydrique saturé à zéro.

C'est une poudre cristalline peu stable, qui se dédouble aisément en acide bromhydrique et *anisylbromobutyrolactone*,  $\text{C}^{22}\text{H}^{11}\text{BrO}^6$ , corps qui cristallise dans l'acide acétique en lamelles clinorhombiques, fusibles à 118°,5; hydrogéné par l'amalgame de sodium, il se convertit en *anisylbutyrolactone*,  $\text{C}^{22}\text{H}^{12}\text{O}^6$ , qui cristallise dans l'eau bouillante ou dans l'éther additionné de ligroïne en lamelles fusibles à 91°,5; cet anhydride, insoluble dans les carbonates alcalins, donne avec les bases des anisyoxybutyrates. Le sel de baryum est amorphe, assez soluble dans l'eau et dans l'alcool. L'oxyacide libre est assez stable (P.).

## XII

### ACIDE O-OXYPHÉNYLMÉTHYLISOCROTONIQUE.

Équiv. .  $\text{C}^{22}\text{H}^{12}\text{O}^6 = \text{C}^6\text{H}^4(\text{C}^{12}\text{H}^5\text{O}^3)(\text{C}^2\text{H}^2)\text{O}^4.$

Atom...  $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{O}^3 = \text{C}^6\text{H}^5\text{O}.\text{CH}^2.\text{CH} : \text{C}(\text{CH}^3).\text{CO}^2\text{H} (?)$ .

Lorsqu'on chauffe à 100-120 degrés un mélange équimoléculaire d'aldéhyde salicylique, de pyrotartrate de sodium et d'anhydride acétique, d'après la méthode de Fittig, il se forme surtout de l'acide coumarine-propionique,  $\text{C}^{24}\text{H}^{10}\text{O}^8$ , et une petite quantité d'acide oxyphénylméthylisocrotonique. La solution alcaline du produit brut, débarrassée par la vapeur d'eau des produits volatils, donne par neutralisation une huile acide, qu'on enlève par l'éther. Reprise de nouveau par l'éther, elle donne d'abord des cristaux peu solubles du premier acide, tandis que l'oxyacide reste en solution.

L'acide o-oxyphénylisocrotonique ne cristallise que difficilement dans l'éther, mais facilement dans le sulfure de carbone ou la benzine additionnée de ligroïne. Il est alors en grandes lames, brillantes, fusibles à 73 degrés; arrosé d'eau, il se liquéfie, mais sans se dissoudre (Brown).

Le sel de baryum,  $\text{C}^{22}\text{H}^{11}\text{BaO}^6 + 2\text{H}^2\text{O}^3$ , est en aiguilles concentriques, peu solubles dans l'eau.



Le *sel de calcium*, qui est incristallisable, est au contraire très soluble dans l'eau et dans l'alcool (B.).

## XIII

## ACIDE BENZYLACÉTONE-O-CARBONIQUE.

Équiv...  $C^{22}H^{12}O^6$ .

Atom...  $C^{12}H^{12}O^3 = CH^3.CO.CH^3.CH^3.C^6H^4.CO^2H$ .

On fait bouillir pendant une demi-heure l'éther de l'acide benzylacétyl-o-carbonique avec de l'eau de baryte.

Il cristallise en fines aiguilles, fusibles à 114 degrés, solubles dans les dissolvants usuels (Bülow).

## BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES  $C^{22}H^{12}O^6$ .

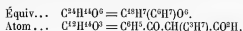
- AUGER. — Sur les chlorures d'acides bibasiques: acide p-benzoylbutyrique. *Ann. chim. et phys.* [6], XXII, 360.
- BAEYER et PERKIN. — Sur l'acide phénylacétopropionique. *Deuts. chem. Gesells.*, XVII, 72.
- Sur l'acide benzoylacétique et les acides alkylés qui en dérivent. *Soc. chim.*, XLIII, 31.
- BROWN (H.-C.). — Acides coumarine-propionique et o-oxyphénylméthylisocrotonique. *Soc. chim.* [3], IV, 50.
- BÜLOW. — Sur l'éther phtalyl-acétoacétique et l'acide benzylacétone-o-carbonique. *Soc. chim.*, XLVII, 600.
- CERISOLE. — Préparation d'acides acétoniques libres. *Soc. chim.*, XXXIX, 35.
- CLAUS. — Sur l'acide toluyl-β-propionique. *Deuts. chem. Gesells.*, XX, 1378.
- CLAUS et FICKERT. — Oxydation des acétones mixtes. Acide diméthylbenzoylacétique. *Soc. chim.*, XLVII, 416.
- COHEN et PECHMANN. — Combinaisons des phénols avec l'éther acétoacétique. *Soc. chim.*, XLV, 219, 221.
- DUISBERG et PECHMANN. — Combinaisons phénoliques: diméthyleoumarine. *Soc. chim.*, XLII, 587.
- ERLICH. — Acide éthylidiacétique benzylé. *Soc. chim.*, XXII, 460.
- PERKIN. — Synthèses des coumarines. *Journ. of the Soc. Roy. of London*, XXXIX, 439.
- POLITIS. — Acide anisylisocrotonique. *Soc. chim.* [3], IV, 50.
- ROSEH. — Dérivés du phtalyle: acide benzoylisopropyl-o-carbonique. *Soc. chim.*, XLV, 540.

## V

ACIDES  $C^{24}H^{14}O^6$ .

## I

## ACIDE PROPYLBENZOYLACÉTIQUE.



L'éther éthylique correspondant,  $C^4H^4(C^{24}H^{14}O^6)$ , en atomes :

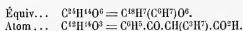


a été préparé par Perkin et Calman en chauffant à 100 degrés un mélange d'éther benzoylacétique et d'éthylate de sodium avec de l'iodure de propyle.

Liquide bouillant à 238-239 degrés, sous la pression de 225 millimètres, et à 250-252 degrés sous celle de 300 millimètres. Le perchlorure de phosphore le transforme en éther  $\alpha$ -propyl- $\beta$ -chlorocinnamique.

## II

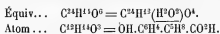
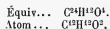
## ACIDE ISOPROPYLBENZOYLACÉTIQUE.



L'éther éthylique est un liquide bouillant à 236-237 degrés sous la pression de 225 millimètres. Il se forme lorsqu'on attaque par l'iodure isopropylique un mélange d'éther benzoylacétique et d'éthylate de sodium (P. et C.).

## III

## ACIDE VALÉRIANOCOUMARIQUE.

*Valérylcoumarine.*

L'anhydride valérique n'agit qu'à l'ébullition sur l'aldéhyde salicylique sodé. On traite par une lessive bouillante de potasse le produit de la réaction, on

étend d'eau et on agite avec de l'éther pour enlever des produits huileux. Traitée par l'acide chlorhydrique, la solution aqueuse laisse précipiter la valérylcoumarine, qu'on purifie par dissolution dans l'éther et lavage au carbonate sodique. L'éther abandonne un liquide huileux qui se concrète peu à peu, et qu'on fait cristalliser dans l'alcool.

La valérylcoumarine se dépose dans l'alcool en longs prismes hexagonaux, fusibles à 54 degrés, bouillant sans décomposition vers 300 degrés. Elle est insoluble dans l'eau froide, un peu soluble à chaud, davantage dans l'alcool. Elle se comporte avec les alcalis comme son homologue inférieur, la butyrylcoumarine.

## IV

## ACIDE O-OXYCUMÉNYLACRYLIQUE.

Équiv...  $C^{24}H^{14}O^6$ ,  
 Atom...  $C^{12}H^{14}O^3 = (CH^3)^2.CH.C^6H^3(OH).CH : CH.CO^2H$ .



FIG. 207.

Cet acide, qui appartient à la série *ortho*, a été préparé par Widmann en attaquant par l'acide azoteux l'acide o-amido-cuménylacrylique.

Il cristallise dans l'alcool faible en aiguilles ou en tablettes pointues, fusibles à 176 degrés, solubles dans l'alcool.

## V

## ACIDE M-CUMÉNYLACRYLIQUE.

Équiv...  $C^{24}H^{14}O^6$ .  
 Atom...  $C^{12}H^{14}O^3$ .

L'amide m-cuménylacrylique est dissoute dans la soude faible; on ajoute du nitrite de potassium, puis de l'acide sulfurique étendu. L'opération est terminée lorsqu'il ne se dégage plus d'azote; on purifie le produit de la réaction par cristallisation dans l'alcool (W.).

L'acide méta-cuménylacrylique est en aiguilles ou en lamelles, très solubles dans l'alcool, à peine solubles dans l'eau. Il fond à 205-206 degrés.

## VI

## ACIDE PARA-CYMYLGLYOXYLIQUE.

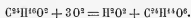
Équiv...  $C^{24}H^{16}O^6$ .Atom...  $C^{12}H^{14}O^3 = C^6H^3(CH^3)(C^3H^7).CO.CO^2H$ .

FIG. 208.

Il a été préparé par Claus en oxydant le p-cymylméthylacétone,  $C^{24}H^{16}O^2$ , en atomes :



par une quantité suffisante de permanganate de potassium; on opère à la température ordinaire :



On peut aussi l'obtenir, en même temps que l'acide méthylisophtalique,  $C^{16}H^5(C^2H^3)O^8$ , en faisant réagir sur le même corps, à une température peu élevée, l'acide nitrique d'une densité de 1,1.

Huile épaisse, jaunâtre, incristallisable, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique, se décomposant à chaud vers 220 degrés.

Le sel de calcium,  $C^{24}H^{14}CaO^6 + H^2O^2$ , est une masse blanche, confusément cristalline, soluble dans l'eau.

Le sel de baryum, qui présente les mêmes caractères, a pour formule :



L'acide p-cymylglyoxylique fixe une molécule d'hydrogène lorsqu'on attaque sa solution alcoolique, acidulée avec l'acide chlorhydrique, par l'amalgame de sodium: il se convertit en acide p-cymylglycollique,  $C^{24}H^{16}O^6$ . Réduit à chaud par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge, il fournit une petite quantité d'acide p-cymylacétique ou méthylpropylphénylacétique,  $C^{24}H^{18}O^4$ , corps qui cristallise en petites aiguilles fusibles à 70 degrés, peu solubles à froid, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Il est plus aisé d'obtenir l'*acide p-cymylacétique* : il suffit de chauffer en tubes scellés, à 250-284 degrés, un mélange d'acide cymylglyoxylique et de sulfure d'ammonium, d'après la méthode de Willgerodt. On obtient ainsi des lamelles chatoyantes, fusibles à 123 degrés, sublimables sans altération, peu solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, le chloroforme (Claus).

## VII

## ACIDE MÉTHYLPROPYLBENZOYLFORMIQUE.

Équiv...  $C^{24}H^{14}O^6$ .Atom...  $C^{12}H^{14}O^3 = CH^3.C^6H^3(C^3H^7)CO.CO^2H$ .

FIG. 209.

Traité par le chlorure d'acétyle en présence du chlorure d'aluminium, la p-méthylpropylbenzine (cymène) fournit l'o-méthyl-p-propylacétylbenzine,  $C^{24}H^{16}O^2$ , liquide huileux, bouillant à 245-250 degrés.

L'acide acétonique correspondant, qu'on obtient en oxydant à froid cet acétone par le permanganate de potassium, est un liquide huileux, épais, qui se solidifie dans un air sec. Il est peu stable, car il se décompose aisément en gaz carbonique et en un corps aldéhydique, dont l'odeur rappelle celle de l'essence d'amandes amères. Oxydé par l'acide nitrique, d'une densité de 1,4, il fournit surtout de l'acide méthylisophtalique,  $C^{18}H^{10}O^4$ , corps qu'on obtient encore en prenant pour point de départ le p-xylylméthylacétone (Claus).

## VIII

## ACIDE DIMÉTHYLBENZOYLFORMIQUE.

Équiv...  $C^{24}H^{14}O^6$ .Atom...  $C^{12}H^{14}O^3 = (CH^3)^2.C^6H^3.CO.CH^3.CO^2H$ .

FIG. 210.

Le chlorure de cet acide a été formé synthétiquement par Claus en traitant le m-xylol par le chlorure de succinyle, en présence du sulfure de carbone et

du chlorure d'aluminium. Il est en aiguilles fusibles à 108 degrés, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, l'acide acétique glacial.

Le sel de sodium,  $C^{24}H^{13}NaO^6 + 4H^2O^2$ , cristallise en fines aiguilles.

Le sel de potassium,  $C^{24}H^{13}KO^6 + 4H^2O^2$ , est en croûtes cristallines, solubles dans l'eau.

Le sel de baryum,  $2C^{24}H^{13}BaO^6 + 3H^2O^2$ , est en aiguilles courtes, moins solubles.

Le sel de plomb,  $C^{24}H^{13}PbO^6$ , est un précipité pulvérulent, à peine soluble dans l'eau.

Le sel d'argent,  $C^{24}H^{13}AgO^6$ , est un précipité blanc, cristallin (C.).

## IX

## ACIDE (S-)TÉTAMÉTHYLPHÉNYLGLYOXYLIQUE.

Équiv...  $C^{24}H^{14}O^6$ .

Atom...  $C^{12}H^{14}O^3 = (CH^3)^2.C^6H^3.CO.C^2H^4.CO^2H$ .



FIG. 211.

Le chlorure correspondant a été préparé synthétiquement par Claus au moyen du p-xylol, du chlorure de succinyle, en présence du sulfure de carbone et du chlorure d'aluminium. Il cristallise en aiguilles fusibles à 84 degrés.

## X

## ACIDE (a-)TÉTAMÉTHYLPHÉNYLGLYOXYLIQUE.

Équiv...  $C^{24}H^{14}O^6$ .

Atom...  $C^{12}H^{14}O^3 = (CH^3)^4.C^6H.CO.CO^2H$ .

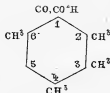


FIG. 212.

Claus et Foecking ont préparé synthétiquement les durols en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le méthylène et le pseudocumène, en présence du chlorure

d'aluminium. Le durylméthylcarbonyle asymétrique, obtenu avec le premier carbure, oxydé à froid par le permanganate de potassium, engendre l'acide ci-dessus. C'est un liquide huileux, jaune clair, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais peu stable, car il se décompose lorsqu'on le fait bouillir dans l'eau.

Le *sel de sodium*,  $C^{24}H^{13}NaO^6 + 5H^2O^2$ , est une masse confusément cristalline, soluble dans l'eau.

Le *sel de baryum*,  $C^{24}H^{13}BaO^6 + 5H^2O^2$ , cristallise en petits mamelons.

Le *sel de calcium* est en petits grains cristallins, ayant pour formule :



Le *sel de cuivre*,  $2C^{24}H^{13}CuO^6 + 5H^2O^2$ , est sous forme de cristaux vert clair, assez solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent*,  $C^{24}H^{13}AgO^6$ , est un précipité cristallin.

## XI

### ACIDE (S)-TÉTRAÉTHYLPHÉNYLGLYOXYLIQUE.

Équiv...  $C^{24}H^{14}O^6$ .

Atom...  $C^{12}H^{14}O^3 = (CH^2)^4.C^6H.CO.CO^2H$ .



Fig. 213.

Il se prépare comme le précédent, au moyen du durylméthylcarbonyle symétrique.

Il cristallise dans l'alcool en écailles nacrées ou en feuillets blancs, fusibles à 124 degrés. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme.

Le *sel de potassium*,  $2C^{24}H^{13}KO^6 + 5H^2O^2$ , est une poudre cristalline, soluble dans l'eau.

Le *sel de baryum*,  $2C^{24}H^{13}BaO^6 + 3H^2O^2$ , cristallise en petits mamelons.

Le *sel de calcium*,  $2C^{24}H^{13}CaO^6 + 9H^2O^2$ , est en mamelons cristallins, confus.

Le *sel d'argent*,  $C^{24}H^{13}AgO^6$ , est une poudre cristalline (C. et F.).

## XII

## ACIDE MÉTHYLBENZYLACÉTYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{24}H^{44}O^6$ .Atom...  $C^{49}H^{44}O^3 = CH^3.CO.C(CH^3)(C^6H^5.CH^3).CO^2H$ .

L'éther éthylique correspondant,  $C^4H^4(C^{24}H^{44}O^6)$ , se forme lorsqu'on traite l'éther benzylacétylacétique par l'éthylate de sodium et l'iode de méthyle; ou encore, l'éther méthylacétylacétique sodé par le chlorure de benzyle.

C'est un liquide bouillant à 287 degrés, ayant pour densité  $d_{20}^{20} 1,046$  à 23 degrés. Chauffé avec une lessive très concentrée de potasse, il se scinde en alcool, acide acétique et acide méthylbenzylacétique,  $C^{20}H^{12}O^4$  (Conrad et Bischoff).

## BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES  $C^{24}H^{44}O^6$ .

BISCHOFF et CONRAD. — Dérivés de l'éther benzylacétylacétique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCIV, 180.

CALMAN et PERKIN. — Éther propylbenzoylacétique. *Journ. of the Soc. Roy. of London*, XLIX, 160.

CLAUS. — Acides  $\alpha$ -acétoniques dérivés des acétones mixtes: acide méthylpropylbenzoylformique. *Soc. chim.*, XLVI, 840.

— Acide diméthylbenzoyl-p-propionique. *Deuts. chem. Gesells.*, XX, 1376.

— Recherches sur les acétones mixtes et sur leur oxydation par le permanganate de potassium. *Deuts. chem. Gesells.* [3], V, 808.

CLAUS et FÖCKING. — Sur les méthylidurylcarbonyles dérivés des duols symétriques et asymétriques. *Soc. chim.*, XLIX, 516.

PERKIN. — Sur la production artificielle de la coumarine et de ses homologues. *Soc. chim.*, X, 280.

WIDMANN. — Sur les dérivés de l'acide cuménylacrylique. *Soc. chim.*, XLVII, 267.



## VI

ACIDES  $C^{24}H^{16}O^6$  ET  $C^{28}H^{18}O^6$ .

## I

## ACIDE DIÉTHYLBENZOYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{26}H^{16}O^6 = C^{18}H^6(C^2H^5)^2O^6$ .Atom...  $C^{43}H^{16}O^3 = C^6H^5.CO.C(C^2H^5).CO^2H$ .

Traité par le sodium et par l'iodure d'éthyle, l'éther éthylbenzoylacétique se transforme en éther diéthylbenzoylacétique, liquide huileux brun, qui donne l'acide libre par saponification.

L'acide diéthylbenzoylacétique est sous forme d'une masse cristalline, incolore, fusible à 125-130 degrés, décomposable par la potasse alcoolique en gaz carbonique et diéthylacétophénone,  $C^{24}H^{16}O^3$ , liquide huileux, incolore, fusible à 229-231 degrés (Baeyer et Perkin).

## II

## ACIDE ISOBUTYLBENZOYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{26}H^{16}O^6 = C^{18}H^7(C^3H^9)O^6$ .Atom...  $C^{43}H^{16}O^3 = C^6H^9.CO.CH(C^3H^9).CO^2H$ .

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{24}H^{16}O^6)$ , a été préparé par Calman et Perkin au moyen de l'éther benzoylacétique, de l'éthylate de sodium et de l'iodure isobutylique.

Liquide bouillant à 246-247 degrés, sous la pression de 225 millimètres.

## III

## ACIDE ORTHO-MÉTHYL-P-PROPYLCOUMARIQUE.

Équiv...  $C^{26}H^{16}O^6 = C^{18}H^6(C^3H^3)(C^3H^7)O^6$ .Atom...  $C^{43}H^{16}O^3 = OH.C^6H^3(CH^3)(C^3H^7).CH : CH.CO^2H$ .

Fig. 214.

Tandis que la résorcine, l'orcine et le pyrogallol fournissent des coumarines en abondance, le phénol, le crésol, le thymol et le naphтол ne donnent que de

faibles rendements. Tous ces dérivés ont une odeur agréable, caractéristique; leurs solutions sont fluorescentes, et les alcalis les attaquent à la manière de la coumarine.

La *coumarine de cymène*, *o-méthyl-p-propylcoumarine*,  $C^{20}H^{14}O^4$ , prend naissance lorsqu'on chauffe un mélange équimoléculaire de thymol et d'acide malique, avec de l'acide sulfurique. On verse dans de l'eau le produit de la réaction, on sature avec du carbonate sodique et on épuise avec de l'éther. A l'évaporation, l'éther abandonne un résidu qu'on distille; le produit distillé, qui se solidifie par le refroidissement, est purifié par compression et par cristallisation dans l'alcool faible.

La coumarine du cymène, dont l'odeur rappelle à la fois celle du cymène et de la coumarine, est en aiguilles fusibles à 53 degrés, bouillant vers 225 degrés. Elle est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, la benzine, le chloroforme.

## IV

## ACIDE PARA-THYMACRYLIQUE.

Équiv...  $C^{20}H^{16}O^6 = C^{20}H^{14}(H^2O^2)O^4$ .

Atom...  $C^{13}H^{16}O^3 = OH.C^6H^2(CH^3)(C^3H^7).CH : CH.CO^2H$ .

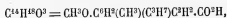


FIG. 215.

Obtenu synthétiquement par Kotek, au moyen de l'aldéhyde p-thymotique, de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium.

Il se dépose dans l'alcool étendu en cristaux microscopiques, fusibles à 280 degrés.

L'*acide méthyl-p-thymacrylique*,  $C^{20}H^{14}(C^3H^3O^2)O^4$ , en atomes :



se prépare avec l'éther méthylique de l'aldéhyde p-thymotique, l'anhydride acétique et l'acétate de sodium.

Aiguilles jaunâtres, fusibles à 141 degrés, très peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine (K.).

## V

ACIDE PSEUDOCUMYL- $\gamma$ -ACÉTONE-CARBONIQUE.Équiv...  $C^{26}H^{46}O^6$ .Atom...  $C^{43}H^{46}O^3 = (C^3H^3).C^6H^3.CO.CH^2.CH^2.CO^2H$ .

FIG. 216.

Le chlorure correspondant a été obtenu par Claus, en faisant réagir sur le pseudocumène le chlorure de succinyle et le chlorure d'aluminium, en présence du sulfure de carbone. Petits cristaux, fusibles à 105 degrés.

## VI

## ACIDE ÉTHYLBENZYLACÉTYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{26}H^{46}O^6 = C^8H^4(C^4H^3)(C^4H^7)O^6$ .Atom...  $C^{43}H^{46}O^3 = CH^3.CO.C(C^2H^5)(C^6H^5CH^2).CO^2H$ .

L'éther éthylique correspondant,  $C^4H^4(C^{26}H^{46}O^6)$ , prend naissance lorsqu'on fait réagir sur l'éther benzylacétylacétique de l'éthylate de sodium et de l'iodure d'éthyle. Il bout à 295-298 degrés (Conrad).

## VII

ACIDE CYMYL- $\gamma$ -ACÉTONE-CARBONIQUE.Équiv...  $C^{26}H^{46}O^6$ .Atom...  $C^{43}H^{46}O^3 = C^6H^3.C^6H^3(C^3H^7).CO.CH^2.CH^2.CO^2H$ .

Le chlorure de cet acide a été obtenu synthétiquement par Claus, au moyen du cymène et du chlorure de succinyle, en présence du sulfure de carbone et du chlorure d'aluminium. Liquide épais, qui n'a pas été amené à l'état cristallin.

Le sel de plomb a pour formule  $C^{26}H^{45}PbO^6$ .

## BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES  $C^{20}H^{16}O^6$  et  $C^{28}H^{18}O^6$ .

- BAEYER et PERKIN. — Sur l'acide benzoylacétique : acide diéthylbenzoylacétique. *Soc. chim.*, XLIII, 32.
- CALMAN et PERKIN. — Acide isobutylbenzoylacétique. *Journ. of the chim. Roy. Soc. of London*, XXXIX, 165.
- CLAUS. — Acide cymyl- $\gamma$ -kétonc-carbonique. *Deuts. chem. Gesells.*, XX, 1378.
- CONRAD. — Dérivés de l'éther benzoylacétique. *Deuts. chem. Gesells.*, XI, 1057. — Ether éthylique de l'acide éthylbenzoylacétique. *Soc. chim.*, XXXII, 57.
- KOTEK. — Sur l'acide para-thymo-acrylique. *Deuts. chem. Gesells.*, XVI, 2104.
- PECHMANN et WELSH. — Sur quelques nouvelles coumarines : ortho-méthyl-p-coumarine. *Soc. chim.*, XLIV, 628.
-

## VII

ACIDES  $C^{30}H^{20}O^6$ .

## I

## ACIDE PIPITZAHŌIQUE.

Équiv...  $C^{30}H^{20}O^6$ .Atom...  $C^{15}H^{20}O^3 = C^6H(C^9H^{16})(O^3)OH(?)$ .Syn. — *Acide riolozinique*. — *Pérezone*.

Weld a donné ce nom à un acide qui se rencontre dans une racine purgative, connue au Mexique sous le nom de *Raiz del pipitzahuac* (*Trixis pipitzahuac* de Schaffner; *Dumerilia humboldtia* de Ramon de la Sagra) (SYNANTHÉRÉES, Lessing.) Ramon de la Sagra l'appelle acide riolozinique.

On épuise la racine par l'alcool bouillant. A l'évaporation, il reste un extrait qu'on traite par l'alcool ou l'éther anhydre, afin de séparer une matière résineuse insoluble; on purifie le produit par deux ou trois cristallisations.

L'acide pipitzahŏique cristallise dans l'alcool en aiguilles aplaties, larges, réunies en faisceaux, d'un jaune d'or; dans l'éther, en tablettes rhombiques, fusibles à 103-104 degrés (Anschütz et Leather); à une température plus élevée, il se sublime en lamelles dorées; on peut le volatiliser dans la vapeur d'eau. Il est à peine soluble dans l'eau, facilement dans l'alcool, dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine; par contre, il est peu soluble à froid dans la ligroïne et dans l'acide acétique; ses solutions se colorent par les alcalis ou les carbonates alcalins en rouge pourpre foncé. L'acide sulfureux le réduit. C'est un corps incomplet, car il absorbe directement une molécule de brome pour engendrer un produit d'addition soluble, peu stable. Avec les bases, il fournit des sels qui ont été étudiés par Weld, Anschütz et Leather.

Les *sels alcalins* sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. A l'évaporation, l'alcool les abandonne en flocons pourpres. Leurs solutions sont précipitées par l'acide carbonique.

Le *sel de baryum* est une masse grenue, pourpre, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de plomb* est anhydre.

Le *sel de cuivre*,  $C^{30}H^{10}CuO^6$ , est amorphe, bleu verdâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel d'argent*,  $C^{30}H^{10}AgO^6$ , est un précipité amorphe, pourpre foncé, très soluble dans l'alcool, à peu près insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{30}H^{20}O^6)$ , préparé au moyen du sel d'argent et du bromure d'éthyle, cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 140 degrés (A. et L.).

L'acide acétylpipitzahoïque,  $C^4H^2O^2(C^{30}H^{20}O^6)$ , en atomes :



se forme lorsqu'on chauffe suffisamment l'acide libre avec deux fois son poids d'anhydride acétique. Il est en beaux cristaux incolores, fusibles à 115 degrés.

L'acide *o*-toluidopipitzahoïque,  $C^{30}H^{18}O^6(C^{14}H^9Az)$ , se prépare en mélangeant des solutions alcooliques de l'acide et d'*o*-toluidine.

Purifié par cristallisation dans l'alcool, il fond à 108-110 degrés; il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine.

L'acide *p*-toluidopipitzahoïque, préparé comme le précédent, est en aiguilles bleu violacé, fondant à 134 degrés (M.), à 136 degrés (A. et L.).

L'acide anilidopipitzahoïque,  $C^{30}H^{18}O^6(C^{12}H^7Az)$ , est en petites aiguilles prismatiques, violettes, insolubles dans l'acide acétique étendu. Il fond à 138-139 degrés.

Suivant Mylius, l'acide pipitzahoïque est un quinon qui se combine avec la plus grande facilité avec l'hydroxylamine.

Le *pérézonoxyime*,  $C^{30}H^{24}AzO^6$ , préparé avec le chlorhydrate d'hydroxylamine et une solution alcoolique de pérézone, cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles plates, violettes, fusibles à 153-154 degrés. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, la benzine; l'acide sulfurique le dissout et se colore en rouge pourpre. Traité par les alcalis, il se saponifie en dégageant de l'ammoniaque et en formant de l'oxypérézone,  $C^{30}H^{20}O^8$ . Il est très stable et peut être sublimé entre deux verres de montre.

#### Acide oxypipitzahoïque.

Équiv...  $C^{30}H^{20}O^8$ .  
Atom...  $C^{15}H^{20}O^4$ .

SYN. — Oxypérézone.

L'acide pipitzahoïque s'oxyde aisément et fixe une molécule d'oxygène lorsqu'on traite, par exemple, sa combinaison avec l'aniline, en solution acétique, par l'acide sulfurique étendu. Lorsque le mélange s'est éclairci, on le chauffe au réfrigérant ascendant, jusqu'à ce que la teinte pourpre ait passé au jaune; une affusion d'eau sépare l'oxypérézone du sulfate d'aniline.

L'acide oxypipitzahoïque, qui n'est probablement qu'un phénol diatomique jouant le rôle d'un acide faible, cristallise dans l'alcool étendu en tables jaune rouge, qui fondent à 129 degrés (A. et L.), à 133-134 degrés (M.). Il est peu soluble dans l'éther de pétrole, facilement dans l'alcool, l'éther, le chloroforme,

la benzine, l'acide acétique. Il se dissout dans l'ammoniaque et dans les alcalis avec une coloration violette. Il s'unit à l'acide chlorhydrique et ses combinaisons salines avec les métaux lourds se présentent sous forme de précipités amorphes.

Il fixe une molécule de brome pour donner un produit d'addition,  $C^{30}H^{20}Br^2O^8$ , corps rouge, peu stable, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

### *Pérézine.*

Équiv...  $C^{30}H^{18}O^6$ .

Atom...  $C^{15}H^{18}O^3$ .

Lorsqu'on chauffe à 60-80 degrés l'oxypérézine avec de l'acide sulfurique concentré, le liquide prend une couleur jaune foncé et une affusion d'eau sépare une sorte d'anhydride, le pérézine, qui cristallise dans l'alcool en prismes obtus, fusibles à 143-144 degrés. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme; il l'est au contraire très peu dans l'éther de pétrole, qui l'abandonne en prismes compacts; sa solution est décolorée et réduite par le zinc et l'acide chlorhydrique. Il se colore en rouge-grenat avec le réactif de Millon.

La *combinaison sodique*,  $C^{30}H^{17}NaO^6$  (à 60-70 degrés), est si peu stable qu'elle est détruite par l'acide carbonique de l'air. Il en est de même des combinaisons avec la potasse et l'ammoniaque. Ces combinaisons alcalines permettent de préparer celles des métaux lourds par double décomposition. Ceux de *baryum* et de *calcium* sont jaunes et cristallins; ceux de *plomb*, de *fer*, de *cuivre* et de *argent* sont amorphes.

## II

### ACIDE SANTONEUX.

Équiv...  $C^{30}H^{20}O^6 = C^{30}H^{18}(H^2O^2)O^4$ .

Atom...  $C^{15}H^{20}O^3$ .

Il résulte de la fixation directe de deux équivalents d'hydrogène sur la santonine.

A cet effet, on fait bouillir la santonine avec de l'acide iodhydrique concentré et du phosphore amorphe; après refroidissement, on filtre et on épuise le résidu par une solution étendue de carbonate sodique; on ajoute de l'acide chlorhydrique et on purifie le précipité par cristallisation dans l'alcool dilué (Cannizzaro et Carnelutti).

L'acide santoneux cristallise en aiguilles longues, brillantes, fusibles à 178-179 degrés, distillant sans altération au-dessus de 200 degrés sous une pression de 5 millimètres. Il est très peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool absolu et dans l'éther; ses solutions dévient à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée. Il donne avec les bases des sels bien définis et

pour la plupart cristallisables. C'est d'ailleurs un acide fort, qui se comporte vis-à-vis des réactifs à la manière d'un acide-alcool ou d'un acide-phénol.

Le *sel d'argent* est très altérable et noircit même à l'abri de la lumière.

L'*éther méthylique*,  $C^2H^2(C^{30}H^{20}O^6)$ , qui fond à 82 degrés, est très soluble dans l'éther.

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{30}H^{20}O^6)$ , est en cristaux blancs, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 116-117 degrés. Le sodium le convertit en *dérivé sodé* :



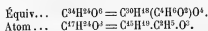
poudre blanche que l'eau dédouble immédiatement en soude et en éther santoneux.

Cannizzaro et Carnelutti n'ont pu préparer ni le chlorure ou le bromure correspondant, ni le dérivé acétylé. Mais ils ont réussi à obtenir le *dérivé benzoylé* de l'éther santoneux :

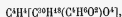


sous forme de cristaux blancs, fusibles à 78 degrés.

#### *Acide éthylsantoneux.*



Chauffé avec l'iodure d'éthyle, le sodo-santonite d'éthyle se change en éthylsantonite d'éthyle :

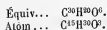


corps qui cristallise en longues aiguilles fusibles à 31-32 degrés et qui est dextrogyre, comme les autres dérivés santoneux.

Saponifié par la potasse alcoolique, cet éther fournit un acide énergique qui cristallise en fines aiguilles, fusibles à 115°, 5-116 degrés.

### III

#### ACIDE ISOSANTONEUX.



Il se forme dans la préparation de l'acide santoneux lorsqu'on prolonge longtemps l'ébullition avec de l'acide iodhydrique; mais il est difficile de le séparer de son isomère.



On chauffe un mélange formé de 1 partie d'acide santoneux et de 3 parties d'hydrate de baryum un peu au-dessus du point de fusion du plomb. La masse jaunâtre est épuisée par l'eau chaude et on fait passer dans la solution aqueuse un courant de gaz carbonique : il se précipite du carbonate de baryum et un phénol, le déméthylnaphtol,  $C^{10}H^{12}O^2$ . Traité à son tour par l'acide chlorhydrique, le liquide filtré abandonne un corps qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool dilué.

L'acide isosantoneux cristallise en lamelles fusibles à 153-155 degrés et distille sans décomposition sous une pression de 4 millimètres. Il est sans action sur la lumière polarisée. Il donne comme son isomère les mêmes produits de décomposition, notamment du diméthylnaphtol et de la diméthylnaphtaline.

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{30}H^{30}O^6)$ , est blanc, cristallin, fusible à 125 degrés.

Le dérivé benzoylé cristallise en aiguilles fusibles à 90-91 degrés.

Le sodo-isosantonite d'éthyle,  $C^4H^4(C^{30}H^{30}NaO^6)$ , se prépare au moyen de l'éther éthylique et du sodium, dissous dans l'éther contenant un peu d'alcool absolu. Poudre blanche, décomposable par l'eau.

L'éthylisosantonite d'éthyle, qui se prépare avec le composé précédent et l'iode d'éthyle, est en aiguilles incolores, fusibles à 54 degrés.

#### *Acide éthylisosantoneux.*

Équiv...  $C^{30}H^{18}(C^4H^4O^2)O^4$ .

Atom...  $C^{15}H^{19}.C^2H^5.O^3$ .

Obtenu en saponifiant le corps précédent par la potasse alcoolique.

Il est en aiguilles blanches, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 143 degrés.

### IV

#### ACIDE DIÉTHYLBENZYLACÉTYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{30}H^{30}O^6 = C^8H^3(C^4H^5)^2(C^{14}H^7)O^6$ .

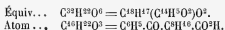
Atom...  $C^{15}H^{30}O^3 = C^6H^5.CH^2.CH^2.CO.C(C^2H^5)^2.CO^2H$ .

On ne connaît que son dérivé dibromé, l'éther dibromodiéthylbenzylacétylacétique,  $C^4H^4(C^{30}H^{18}Br^2O^6)$ , en atomes :



qui dérive de l'acide benzyldiéthylacétylacétique, ou acide diéthylcinnamylacétique. Il cristallise en fins prismes, fusibles à 53 degrés (Claisen et Matthews).

## ACIDE BENZOYLNONYLIQUE.



Cet acide acétonique prend naissance, en même temps que le dibenzoylactone,  $\text{C}^{44}\text{H}^{26}\text{O}^4$ , en atomes :



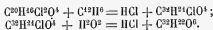
lorsqu'on ajoute environ 25 parties de chlorure d'aluminium pur à une solution formée de 20 parties de chlorure de sébacyle et de 200 parties de benzène ; on termine la réaction en chauffant le tout vers 80 degrés pendant une heure environ. Lorsque l'acide chlorhydrique ne se dégage plus sensiblement, on décompose le produit de la réaction par de l'acide chlorhydrique étendu et on lave à plusieurs reprises la couche benzénique avec une solution faible de carbonate sodique ; et acidulant cette dernière, il se précipite une résine jaune qu'on lave à plusieurs reprises avec de l'eau, avant de la faire bouillir avec de l'eau légèrement alcoolisée.

Le liquide, filtré bouillant, laisse déposer par le refroidissement de grandes lamelles, à éclat argenté, fusibles à 78-79 degrés (Auger).

L'acide benzoynonylique résulte de l'union directe des éléments de la benzine avec l'anhydride sébacique :



On peut admettre que le chlorure de sébacyle donne un produit chloré intermédiaire, décomposable par l'eau :



## BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES  $\text{C}^{30}\text{H}^{20}\text{O}^6$ .

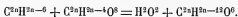
- ANSCHÜTZ. — Sur l'acide pipitzahoïque. *Soc. chim.*, XLVI, 28.  
 ANSCHÜTZ et LEATHER. — Dérivés de l'acide pipitzahoïque. *Soc. chim.*, XLVI, 29 ; XLVII, 792.  
 AUGER. — Sur les chlorures d'acides bibasiques : acide benzoynonylique. *Ann. chim. et phys.* [6], XXII, 364.  
 CANNIZZARO et CARNELUTTI. — Sur deux dérivés isomériques de la santonine, les acides santoneux et isosantoneux. *Soc. chim.*, XXXVIII, 652.  
 CLAISEN et MATTHEWS. — Condensation de l'acéto-acétate d'éthyle avec les aldéhydes. *Soc. chim.*, XI, 474.  
 MYLIUS. — Acide pipitzahoïque ou péraxone. *Soc. chim.*, XLV, 407 et 842.  
 RAMON DE LA SAGRA. — Sur l'acide riolozinique. *Compt. rend. Ac. des sc.*, XLII, 873 et 1072.  
 WELD. — Sur l'acide pipitzahoïque. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXV, 188

## CHAPITRE VII

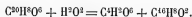
ACIDES  $C^{2n}H^{2n-12}O^6$ .

On rencontre dans cette série des acides à fonction mixte, analogues à ceux des séries précédentes : des *acides-alcools*, comme l'acide naphtylglycolique ; des *acides-phénols*, comme l'acide coumarilique ; des *acides-aldéhydes*, l'acide aldéhydocinnamique, par exemple ; et surtout des *acides acétoniques*, les acides benzylacétylacétique, benzoylcrotonique, toluylacrylique, etc.

Ils se préparent synthétiquement au moyen des carbures benzéniques et des anhydrides des acides bibasiques  $C^{2n}H^{2n-4}O^8$ , en présence du chlorure d'aluminium :



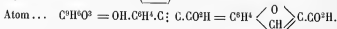
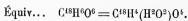
Ce sont des acides incomplets, susceptibles de fixer une molécule de brome et de se transformer, par réduction, en acides  $C^{2n}H^{2n-10}O^6$ . Les alcalis les dédoublent en acide glyoxylique et acétone  $C^{2n}H^{2n-8}O^2$ . Exemple :



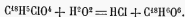
## I

ACIDES  $C^{18}H^6O^6$ .

## ACIDE COUMARILIQUE.



Il a été découvert en 1871 par Perkin en faisant réagir une solution alcoolique de potasse sur l' $\alpha$ -bromocoumarine et l' $\alpha$ -chlorocoumarine :



Ebert et Fittig le préparent en ajoutant du bromure de coumarine,  $C^{18}H^6Br^2O^4$ , dans un excès de potasse alcoolique ; on chauffe pendant quelques minutes, on étend d'eau, on chasse l'alcool et on précipite par l'acide chlorhydrique ; on le purifie par cristallisation dans de l'alcool à 50 degrés.

Il cristallise dans l'eau en aiguilles fusibles à 192-193 degrés (P.), à 190-191 degrés (F. et E.); il distille sans résidu à 310-315 degrés, en se décomposant partiellement; chauffé doucement, il émet des vapeurs suffocantes et peut être sublimé. Il se dissout fort peu dans le chloroforme et le sulfure de carbone, un peu mieux dans l'eau bouillante et encore mieux dans l'alcool; sa solution aqueuse est amère.

Le permanganate le carbonise et le décompose complètement. Une lessive de potasse ne l'attaque pas, même à 180 degrés; mais la potasse fondante le dédouble en acides acétique et salicylique. Chauffé au rouge avec de la chaux, il se scinde en gaz carbonique et coumarone,  $C^{10}H^6O^3$ .

Il ne fixe ni le brome, ni l'acide bromhydrique, mais l'amalgame de sodium le convertit en acide hydrocoumarilique,  $C^{10}H^8O^6$ , l'un des isomères de l'acide coumarique.

C'est un acide monobasique bien caractérisé, que les acides précipitent sans altération de ses dissolutions salines.

Le sel de baryum,  $C^{10}H^5BaO^6 + 2H^2O^3$ , est un précipité volumineux qui cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles nacrées; sa solution n'est pas attaquée par l'acide carbonique.

Le sel de calcium,  $2C^{10}H^5CaO^6 + 3H^2O^3$ , cristallise en petites aiguilles, peu solubles à froid.

Le sel d'argent,  $C^{10}H^5AgO^6$ , est une poudre cristalline, blanche, fort peu soluble.

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{10}H^6O^6)$ , fond à 27 degrés et bout à 274 degrés sous la pression de 0<sup>m</sup>,72 (Hantzsch).

#### *Acide méthylcoumarilique.*

Équiv...  $C^{20}H^8O^6 = C^{10}H^4(C^2H^4O^2)O^4$ .

Atom...  $C^{10}H^8O^3 = CH^3O.C^6H^4.C^2.CO^2H$ .

Obtenu par Perkin en faisant bouillir avec de la potasse étendue le dérivé méthylique de la bromocoumarine.

Il cristallise dans le sulfure de carbone en aiguilles brillantes, fusibles à 124-126 degrés. Il est peu soluble dans la benzine et dans le sulfure de carbone, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

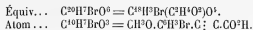
#### *Acide bromocoumarilique.*

Équiv...  $C^{10}H^5BrO^6 = C^{10}H^3Br(H^2O^2)O^4$ .

Atom...  $C^9H^3BrO^3 = OH.C^6H^3Br.C; C.CO^2H$ .

Il se forme, lorsqu'on attaque l' $\alpha$ -dibromocoumarine par la potasse alcoolique (Perkin).

Il est en aiguilles fusibles vers 250 degrés, fort peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool. C'est un acide monobasique, que la potasse décompose à 180 degrés.

*Acide méthylbromocoumarilique.*

Obtenu par Perkin en attaquant par la potasse alcoolique l'acide méthyldibromomélilotique bromé :

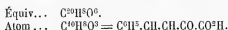


Il cristallise dans la benzine en fines aiguilles, qui fondent vers 168 degrés en se décomposant. Il est peu soluble à froid dans la benzine.

## II

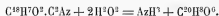
ACIDES  $\text{C}^{20}\text{H}^8\text{O}^6$ .

## I. — ACIDE CINNAMYLFORMIQUE.

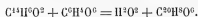


Il a été obtenu pour la première fois par Claisen et Antweiler en partant du chlorure de cinnamyle,  $\text{C}^{18}\text{H}^7\text{ClO}^2$ , préparé avec de l'acide cinnamique et le perchlorure de phosphore. On transforme ce chlorure en cyanure en le chauffant à 100 degrés avec le cyanure d'argent, puis le cyanure en amide par l'acide chlorhydrique concentré.

Traité à chaud par une lessive de potasse, l'amide dégage de l'ammoniaque et se change partiellement en acide cinnamylformique :



Il est préférable de faire réagir l'acide chlorhydrique sur un mélange de benzaldéhyde et d'acide pyruvique :



On abandonne pendant quelques jours à lui-même un mélange équimoléculaire d'aldéhyde et d'acide, saturé vers zéro de gaz chlorhydrique ; on ajoute de l'eau glacée, on sature avec précaution par le carbonate sodique et on laisse déposer un précipité jaunâtre, insoluble dans l'éther et les carbonates alcalins. Après avoir agité la solution filtrée avec de l'éther pour enlever l'essence qui n'est pas entrée en réaction, on l'acidule avec de l'acide chlorhydrique et on l'agite de nouveau avec l'éther ; on déshydrate l'éther sur le chlorure de calcium et on l'abandonne à l'évaporation spontanée (Claisen et Claparède).

Ainsi préparé, l'acide cinnamylformique est sous forme d'un liquide sirupeux qui se prend sous le dessiccateur en une masse gommeuse, jaunâtre, peu soluble dans l'eau, fort peu stable; car les alcalis, déjà à froid, le dédoublent en ses générateurs. Ses sels sont peu solubles ou insolubles. Le sel d'argent, fort peu soluble dans l'eau, a pour formule  $C^{20}H^7AgO^6$ .

L'*amide*,  $C^{20}H^7(AzH^3)O^4$ , cristallise dans l'eau en prismes plats ou en lamelles, fusibles à 129-130 degrés, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone.

*Acide o-nitrocinnamylformique.*

Équiv...  $C^{20}H^7(AzO^4)O^6$ .

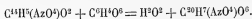
Atom...  $C^{40}H^7(AzO^2)O^3$ .



FIG. 217.

On fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans un mélange bien refroidi d'acide pyruvique et d'o-nitrobenzaldéhyde. Il se dépose peu à peu des cristaux qu'on purifie par cristallisation dans la benzine (Baeyer et Drewsen).

Ce produit de condensation prend donc naissance d'après l'équation suivante :



Il est en cristaux fusibles à 135-136 degrés, insolubles dans la ligroïne, peu solubles dans la benzine froide, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, beaucoup moins dans le chloroforme.

Traité par les alcalis, même à froid, il se décompose avec formation d'acide oxalique et d'indigo :

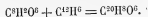


## II. — ACIDE BENZOYLACRYLIQUE.

Équiv...  $C^{20}H^3O^6 + nAq = C^6H^2(C^{14}H^6O^2)O^4 + nAq.$

Atom...  $C^{40}H^3O^3 + nH^2O = C^6H^5.CO.CH:CH.CO^2H + nH^2O.$

Il se prépare synthétiquement par la méthode de Friedel et Crafts, en faisant réagir l'anhydride maléique sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium (Pechmann) :



Il cristallise dans l'eau ou dans l'alcool étendu en lamelles satinées, brillantes, hydratées, fondant à 64 degrés, puis à 96-97 degrés après déshydratation. Il est peu soluble dans l'eau froide et dans la ligroïne, soluble dans la benzine et le sodium, dernier véhicule qui l'abandonne en longues aiguilles, fusibles à 99 degrés.

Chauffé avec les alcalis, il se dédouble en acide glyoxylique et méthylphényl-acétone, tandis que les acides étendus sont sans action sur lui, même à chaud. Chauffé avec le phénol et l'acide sulfurique, il engendre une matière colorante rouge. Les réducteurs le transforment en acide benzoylpropionique,  $C^{20}H^{16}O^6$ . Avec les déshydratants, comme le chlorure benzoïque, le chlorure ou l'oxychlorure de phosphore, il fournit un produit de condensation,  $(C^{20}H^{16}O^3)^2$ , qui cristallise en lamelles minces, rouge-rubis, dont les solutions sont fluorescentes.

### *Bromure benzoylacrylique.*

Équiv...  $C^{20}H^8Br^2O^6$ .

Atom...  $C^{40}H^8Br^2O^3 = C^6H^5.CO.CHBr.CHBr.CO^2H$ .

Syn. — *Acide benzoyldibromopropionique.*

L'acide benzoylacrylique est un corps incomplet, susceptible de fixer directement une molécule de brome, en solution chloroformique.

Ce bromure se dépose dans l'alcool étendu en cristaux incolores, fusibles à 135 degrés. Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il dégage du brome et de l'acide bromhydrique, ainsi que des aiguilles jaunes, fusibles à 100-101 degrés, volatiles dans la vapeur d'eau, ayant l'odeur caractéristique des quinons (P.).

### III. — ACIDE PARA-ALDÉHYDOCINNAMIQUE.

Équiv...  $C^{20}H^8O^6 = C^{20}H^8(O^2)(O^4)$ .

Atom...  $C^{40}H^8O^3 = CHO.C^6H^5.CH:CH.CO^2H$ .



FIG. 218.

On chauffe pendant plusieurs heures, à 150-160 degrés, 2 parties d'aldéhyde téréphtalique avec autant d'acétate de soude et 3 parties d'anhydride acétique; on reprend le produit de la réaction par une solution chaude de carbonate sodique, on sursature par l'acide sulfurique et on fait cristalliser le précipité dans le chloroforme.

Cet acide aldéhydique est en prismes plats ou en aiguilles, fusibles à 247 degrés et sublimables en grandes lamelles. Il est peu soluble à froid dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, beaucoup plus dans l'acide acétique glacial, surtout à chaud. Il réduit difficilement le nitrate d'argent ammoniacal, ne donne aucune réaction avec l'acide acétique et l'acétate de soude, ce qui le distingue de son dérivé éthylique.

C'est un corps incomplet, susceptible de fixer une molécule de brome pour former un dérivé dibromé qui fond à 176 degrés en se décomposant.

*Acide m-nitro-p-aldéhydocinnamique.*

Équiv...  $C^{20}H^7AzO^{10} = C^{20}H^7(AzO^4)O^6$ .

Atom...  $C^{10}H^7AzO^5 = CHO.C^6H^3(AzO^2).CH : CH.CO^2H$ .

Obtenu par Low en dissolvant simplement l'acide libre dans l'acide nitrique fumant et refroidi.

Prismes fusibles à 194 degrés, peu solubles dans le chloroforme et dans l'éther, très solubles dans l'eau bouillante, l'acétone et l'acide acétique glacial. Il ne donne pas avec les alcalis la réaction de l'indigo.

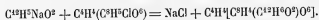
L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{20}H^7AzO^{10})$ , cristallise en prismes fusibles à 80 degrés (Low).

IV. — ACIDE  $\beta$ -MÉTHYLCOUMARILIQUE.

Équiv...  $C^{20}H^8O^6 = C^{18}H^5(C^2H^3)O^6$ .

Atom...  $C^{10}H^8O^3 = C^8H^4 \begin{cases} C.CH^3 \\ O.C.CO^2H \end{cases}$ .

On prend pour point de départ l'éther phénoxyacétylacétique qu'on prépare au moyen de l'éther acétylacétique monochloré et du phénate de sodium, dernier corps qu'on prépare en faisant dissoudre le phénol dans une molécule d'éthylate sodique et en desséchant le mélange à 110 degrés dans un courant d'hydrogène :



Après avoir chauffé quelque temps le mélange, on précipite par l'eau et on agite avec l'éther. La solution étherée, après un lavage à l'eau, est évaporée. On dissout le résidu dans son volume d'acide sulfurique refroidi, on précipite par l'eau et on agite avec l'éther, ce qui fournit l'éther méthylcoumarilique. La solution étherée, après déshydratation sur le carbonate de potassium, est évaporée et le résidu est saponifié par la potasse alcoolique.

L'acide  $\beta$ -méthylcoumarilique cristallise en aiguilles penniformes ou en courtes aiguilles dans l'alcool étendu, sublimables en prismes brillants, presque sans altération. Chauffé brusquement, il fond à 188-189 degrés, puis se



dédouble en acide carbonique et en méthylcoumarine,  $C^{16}H^8O^3$ . La plupart de ses sels sont cristallisables et bien caractérisés.

Le sel d'ammonium,  $C^{20}H^7(AzH^4)O^6 + H^2O^2$ , est en aiguilles groupées en rosettes, assez solubles, perdant leur eau de cristallisation à 110 degrés.

Le sel de potassium,  $C^{20}H^7KO^6 + H^2O^2$ , est en petites aiguilles brillantes, devenant anhydres à 110 degrés.

Le sel de baryum,  $2C^{20}H^7BaO^6 + 3H^2O^2$ , est en grands cristaux brillants, qui ne perdent leur eau de cristallisation qu'à 130 degrés.

Le sel d'argent,  $C^{20}H^7AgO^6$ , est en prismes anhydres, microscopiques.

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{20}H^8O^6)$ , cristallise dans la benzine en gros prismes rhombiques, fondant à 51 degrés, bouillant à 290 degrés. Il donne avec le persulfure de phosphore de l'éther thiométhylcoumarilique, et avec une solution alcoolique d'ammoniaque, l'amide méthylcoumarilique.

La  $\beta$ -méthylcoumarone, qui se forme dans la décomposition pyrogénée de l'acide libre, est en cristaux incolores, à odeur faible de naphthaline, distillables dans la vapeur d'eau. Elle fond comme l'acide à 188-189 degrés; elle est insoluble dans les alcalis et ne se combine ni avec l'hydroxylamine, ni avec la phénylhydrazine (H.).

#### Acide nitro-méthylcoumarilique.

Équiv...  $C^{20}H^7AzO^{10} = C^{20}H^7(AzO^4)O^6$ .

Atom...  $C^{16}H^7AzO^5 = C^6H^3(AzO^2) \begin{cases} C.CH^3 \\ O.C.CO^2H. \end{cases}$

La réaction de Hantzsch, pour former synthétiquement l'acide méthylcoumarilique, s'applique à la préparation de plusieurs dérivés du furfurane; à la résorcine (H.), aux naphthols (Pfeiffer), aux crésols et à la phloroglucine (Lang). Nuth l'a étendue aux phénols substitués, aux nitrophénols, à la pyrocatechine, à l'essence de *Gaultheria*, etc.

Lorsqu'on chauffe à une douce chaleur le p-nitrophénolate de sodium avec une quantité calculée d'éther chloracétylacétique, la réaction marche avec une certaine vivacité: le liquide brun, huileux, qui prend naissance, sans doute l'éther p-nitrophénoxyacétylacétique, après un lavage à l'eau, est dissous dans l'acide sulfurique concentré, puis versé dans l'eau. Le liquide brunâtre qui se dépose, lavé à la soude étendue, cristallise dans l'éther en faisceaux aiguillés. C'est l'éther p-nitrométhylcoumarilique, fusible à 74 degrés, faiblement soluble dans les dissolvants usuels. Il donne l'acide libre en le saponifiant avec une lessive alcaline, précipitant par l'acide chlorhydrique et purifiant le précipité par cristallisation dans l'éther.

Il est alors en cristaux jaunes, aiguillés, fusibles à 178 degrés. Il se dissout à peine dans l'eau froide, facilement dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

Ses sels sont peu solubles. Les solutions neutres des sels alcalins précipitent les sels de plomb, les sels mercurieux et mercuriques, ceux de cobalt et de cuivre, ainsi que le chlorure ferrique.

Le *sel d'argent*,  $C^{20}H^6AgAzO^{10} + Aq$ , est un précipité blanc, pulvérulent, que l'eau bouillante laisse déposer par le refroidissement en aiguilles courtes et déliées.

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{20}H^7AzO^{10})$ , cristallise en aiguilles fusibles à 74 degrés, assez solubles dans l'alcool.

#### V. — ACIDE PHÉNYLACÉTYLÈNE-GLYCOLLIQUE.

Équiv...  $C^{20}H^8O^6 = C^{20}H^6(H^2O^2)O^4$ .

Atom...  $C^{10}H^8O^3 = C^6H^4 \begin{cases} C(OH).CO^2H \\ \parallel \\ CH : CH. \end{cases}$

On dissout à froid le dichloro- $\beta$ -naphtoquinon dans une dissolution étendue de carbonate sodique; après avoir agité pendant quelque temps, on ajoute d'abord un peu d'acide chlorhydrique pour précipiter quelques produits secondaires, puis un excès de ce réactif, ce qui fournit un dérivé dichloré, qu'on fait cristalliser à chaud dans l'acide chlorhydrique étendu. On obtient le même corps en attaquant par une lessive de potasse l' $\alpha$ -naphtol tétrachloré (Zincke).

L'acide  $C^{20}H^6Cl^2O^6$  est en fines aiguilles, fusibles à 98-100 degrés, retenant une molécule d'eau de cristallisation. Il est très peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique glacial.

Chauffé avec de l'eau de baryte, et même à l'ébullition dans l'eau pure, il se décompose en dégageant de l'acide carbonique. L'acide chromique le transforme en phénylène-dichloroacétylène-acétone,  $C^{18}H^4Cl^2O^2$ .

L'*éther méthylique*,  $C^2H^2(C^{20}H^6Cl^2O^6)$ , obtenu avec le gaz chlorhydrique et l'esprit de bois, cristallise dans l'alcool en lamelles épaisses, fusibles à 137-138 degrés. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Le *dérivé acétylé*,  $C^4H^2O^2(C^{20}H^6Cl^2O^6)$ , préparé avec l'éther méthylique et le chlorure d'acétyle, fond à 75-76 degrés (Zincke).

Chauffé à 120 degrés avec de l'acide sulfurique, l'acide libre perd de l'acide chlorhydrique et fournit un composé fusible à 224-225 degrés (Z.).

### III

#### ACIDES $C^{22}H^{10}O^6$ .

##### I. — ACIDE ÉTHYLENBENZOYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{22}H^{10}O^6 = C^{18}H^6(C^4H^4)O^6$ .

Atom...  $C^{11}H^{10}O^3 = C^6H^5.CO.C(C^2H^4).CO^2H$ .

L'*éther éthylique* correspondant a été préparé par Perkin au moyen de l'éther benzoylacétique, de l'éthylate de sodium et du bromure d'éthylène. On opère comme pour l'acide éthylène-acétylacétique.

Il est en gros prismes qui appartiennent au système monoclinique (Haushofer), fondant à 148-149 degrés, en dégageant de l'acide carbonique. Il est fort peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone. L'acide bromhydrique fumant détermine, dès la température ordinaire, son dédoublement en gaz carbonique et bromopropylphénylacétone.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, floconneux.

L'*ether éthylique*,  $C^4H^4(C^{22}H^{16}O^6)$ , est un liquide bouillant à 280-283 degrés, sous la pression de 0<sup>m</sup>,72.

L'acide éthylène-p-nitrobenzoylacétique cristallise dans l'éther en aiguilles fusibles à 176 degrés. Le *sel d'argent* est sous forme d'une poudre blanche, amorphe.

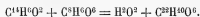
## II. — ACIDE BENZALACÉTYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{22}H^{10}O^6 = C^8H^4(C^{14}H^6)O^6$ .

Atom ...  $C^{14}H^{10}O^3 = CH^3.CO.C : (CH.C^6H^5).CO^2H$ .

SYN. — *Acide α-acétylcinnamique*. — *Acide cinnamyléthylacétique*.

L'*ether éthylique* correspondant a été formé synthétiquement par Claisen et Matthews, en faisant passer du gaz chlorhydrique dans un mélange, refroidi à zéro, de benzaldéhyde et d'éther acétylacétique :



Après sept à huit jours de contact, on chauffe au bain-marie dans un courant de gaz carbonique et on distille dans le vide, sous une pression aussi faible que possible.

C'est une huile lourde, qui se prend peu à peu en masse cristalline. Elle se dépose alors dans l'alcool en tablettes brillantes, tricliniques, fusibles à 59-60 degrés, bouillant vers 295-297 degrés en se décomposant partiellement, et à 180-182 degrés sous une pression de 17 millimètres, vers 200 degrés sous celle de 22 millimètres. Elle est insoluble dans les lessives alcalines, à peine soluble dans la ligroïne froide, un peu mieux dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, l'acide acétique, très soluble dans le chloroforme. Elle s'unit directement avec une molécule de brome et donne avec l'acide chlorhydrique deux combinaisons isomères.

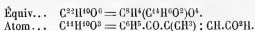
La potasse alcoolique sépare d'abord de l'aldéhyde benzoïque, puis de l'éther acétylacétique. Avec l'acide sulfurique, on obtient un soluté rouge, qui vire au rouge sombre sous l'influence de la chaleur; en versant la solution rouge dans l'eau, il se fait un précipité blanc jaunâtre, qui se dissout dans le carbonate sodique avec une coloration violette.

Le *bromure* ou *ether dibromobenzylacétylacétique*,  $C^{26}H^{14}Br^2O^6$ , en atomes :



se forme lorsqu'on ajoute du brome dans une solution chloroformique d'éther benzalacétylacétique. Il cristallise dans la ligroïne en aiguilles courtes, fusibles à 97°-97°,5 ; il est très soluble dans la benzine et le chloroforme, un peu moins dans l'éther et dans l'alcool.

### III. — ACIDE BENZOYL-CROTONIQUE.



Obtenu synthétiquement par Pechmann au moyen de la benzine et de l'anhydride citraconique, en présence du chlorure d'aluminium, d'après le procédé de Friedel et Crafts

Après plusieurs cristallisations dans l'eau, il se présente sous forme de cristaux aigus, brillants, fusibles à 113 degrés. Bouilli avec de l'eau de baryte, il donne du phénylpropylacétone, qui distille avec la vapeur d'eau, et de l'oxalate de baryum, provenant de la décomposition de l'acide glyoxylique en acides glycollique et oxalique. Il ne paraît pas susceptible de fournir des produits de condensation facilement isolables avec l'anhydride acétique (P.).

### IV. — ACIDE PARA-TOLUYLACRYLIQUE.



Il prend naissance lorsqu'on attaque par le chlorure d'aluminium un mélange de toluène et d'anhydride maléique (Pechmann).

Lamelles fusibles à 138 degrés, se comportant avec l'anhydride acétique comme l'acide benzoylacrylique.

### V. — ACIDE DIMÉTHYLCOUMARILIQUE.

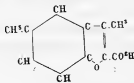
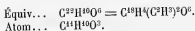


FIG. 219.

SYN. — *Acide diméthylcoumarone-carbonique.*

Lorsqu'on traite par une quantité convenable de brome une solution sulfo-carbonique de diméthylcoumarine, on obtient le dérivé monobromé correspondant,  $\text{C}^{23}\text{H}^3\text{BrO}^4$ , corps qui cristallise en aiguilles soyeuses. En l'attaquant par une dissolution alcoolique de potasse alcoolique et en précipitant par l'acide

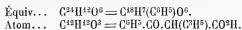
chlorhydrique, on obtient l'acide diméthylcoumarilique en petits prismes ou en tables fusibles à 224-225 degrés, décomposables à une température plus élevée.

D'autre part, en réagissant sur le p-crésol sodé, l'éther acétylacétique monochloré fournit l'éther diméthylcoumarone-carbonique,  $C^{26}H^{14}O^6$ , corps fusible à 55 degrés, bouillant vers 280-300 degrés sous une pression de 0<sup>m</sup>,728. A la saponification, cet éther donne l'acide diméthylcoumarone-carbonique, identique avec l'acide diméthylcoumarilique (H. et L.).

## IV

### ACIDES $C^{24}H^{12}O^6$ .

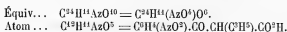
#### I. — ACIDE ALLYLBENZOYLACÉTIQUE.



L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{24}H^{12}O^6)$ , résulte de l'action de l'iodure d'allyle sur l'éther benzoylacétique sodé. C'est une huile épaisse, qui fournit l'acide libre à la saponification.

L'acide allylbenzoylacétique est une masse incolore, cristalline, fusible à 122-125 degrés, soluble dans les dissolvants ordinaires, excepté dans l'eau. A chaud, la potasse alcoolique étendue lui fait perdre de l'acide carbonique et le transforme en allylacétophénone,  $C^{22}H^{12}O^3$ , huile épaisse, bouillante à 235-238 degrés (Baeyer et Perkin).

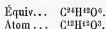
#### Acide allyl-p-nitrobenzoylacétique.



L'éther éthylique se forme lorsqu'on chauffe, à 100 degrés, 10 parties du dérivé sodique de l'éther p-nitrobenzoylacétique avec 11 parties d'iodure d'allyle, en présence d'un peu d'alcool.

Il cristallise dans l'alcool étendu en lamelles soyeuses, fusibles à 45-46 degrés. Il est décomposé par les alcalis étendus avec formation d'acide p-nitrobenzoïque (Perkin et Bellenot).

#### II. — ACIDES BENZALLÉVULINIQUES.



Obtenus synthétiquement par E. Erlenmeyer et Erdmann, en faisant réagir sur l'acide lévulinique un mélange de benzaldéhyde, de soude et d'acétate de sodium.

Masse cristalline qui se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration rouge intense et qui se transforme par réduction en acide  $C^{24}H^{16}O^6$ .

En faisant réagir l'aldéhyde benzoïque sur l'acide lévulique, en solution alcaline, E. Erlenmeyer a obtenu un acide qu'il considère comme un acide  $\beta$ -benzallévulique. Le procédé, modifié par Erdmann, fournit un acide  $\delta$ -benzallévulique ayant pour formule atomique :



L'hydrogène naissant le convertit en acide  $\beta$ -benzylévulique ou acide hydrocinnamyle-propionique, fusible à 87-88 degrés, alors que l'acide hydrogéné- $\beta$  ne fond qu'à 98-99 degrés. L'hydroxylamine réagit sur l'acide- $\beta$  avec élimination de deux molécules d'eau en donnant un produit,  $C^{24}H^{44}AzO^4$ , qui fond à 94 degrés, tandis que dans les mêmes circonstances l'acide- $\delta$  engendre une oxime acide,  $C^{24}H^{43}AzO^6$ , qui cristallise en prismes fusibles à 148-149 degrés. Enfin, l'acide- $\delta$  fond à 120 degrés et non à 125 degrés. Ces deux acides sont donc isomériques.

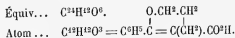
L'aldéhyde m-chlorobenzoïque donne avec l'acide lévulique un acide,  $C^{24}H^{41}ClO^6$ , qui fond à 128 degrés et qui ne fournit pas de chloracétonaphtol à la distillation sèche.

L'aldéhyde benzoïque réagit sur l'acide  $\beta$ -benzallévulique encore plus facilement que sur l'acide lévulique pour engendrer un *acide  $\beta\delta$ -dibenzallévulique*,  $C^{38}H^{60}O^6$ , en atomes :



Enfin, toujours d'après Erdmann, l'acide  $\beta$ -benzallévulique se produit par condensation directe, en faisant intervenir un acide comme agent de condensation, et non un alcali; d'où il suit que la réaction est différente suivant qu'on opère sur l'acide lévulique libre ou sur son sel sodique, particularité qu'on retrouve dans d'autres acides acétoniques.

### III. — ACIDE BENZOYLÉTÉTRAMÉTHYLÈNE-CARBONIQUE.



SYN. — *Acide phényldéhydrohexone-carbonique.*

L'éther éthylique a été obtenu par W.-H. Perkin, en faisant réagir le bromuré de triméthylène sur l'éther benzoylacétique sodé. Cet éther est ensuite saponifié lentement à froid par une solution alcoolique de potasse caustique; on étend l'eau et on agite avec de l'éther, puis on acidifie et le précipité est purifié par compression et par cristallisation dans l'éther.

Cet acide cristallise dans l'éther en prismes monocliniques (Haushofer), fondant à 142-144 degrés, en perdant de l'acide carbonique. Il est à peine soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, la ligroïne, le sulfure de carbone et le chloroforme. L'acide bromhydrique le dédouble en gaz carbonique et acétone bromé,  $C^{22}H^{12}BrO^2$ ; simplement bouilli avec de l'eau, il se scinde en gaz carbonique et oxyacétone,  $C^{22}H^{14}O^4$ .

Le *sel d'argent*,  $C^{22}H^{14}AgO^5$ , est un précipité cristallin, un peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en aiguilles par le refroidissement.

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{24}H^{12}O^6)$ , est en gros prismes monocliniques, fusibles à 59-60 degrés, pouvant distiller sans décomposition, soluble dans les dissolvants usuels.

*Acide nitrobenzoyltétraméthylène-carbonique.*

Équiv...  $C^{24}H^{14}AzO^{10}$ .

Atom...  $C^{12}H^{14}AzO^5 = C^6H^4(AzO^2)C.O.CH^2$

$CO^2H.C.CH^2.CH^2$ .

On saponifie l'éther nitré correspondant avec une solution froide et alcoolique de potasse caustique, on étend d'eau, on sursature par l'acide sulfurique et on enlève l'acide nitré au moyen de l'éther.

Il cristallise dans la benzine en aiguilles épaisses, à peine solubles dans l'eau; toutefois, fraîchement précipité, l'eau chaude le dissout naturellement et le laisse déposer en aiguilles; il est d'ailleurs très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et la ligroïne. Il fond à 183 degrés et perd de l'acide carbonique au-dessus de 200 degrés.

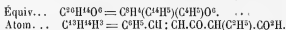
Le *sel d'argent* est un précipité amorphe, jaune clair, qui cristallise dans l'eau chaude en aiguilles.

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{24}H^{14}AzO^{10})$ , se prépare en chauffant 10 parties du dérivé sodé de l'éther p-nitrobenzoylacétique sec avec 8 parties de bromure de triméthylène et 30 parties d'alcool. Après trois ou quatre heures de chauffe à 100 degrés, on ajoute 0,9 de sodium dissous dans l'alcool absolu et on chauffe de nouveau à 100 degrés; on évapore l'alcool, on ajoute un peu d'eau et on agite avec de l'éther. L'éther étant évaporé, on sèche sous la cloche sulfurique, on presse et on fait cristalliser le produit dans de l'alcool additionné de ligroïne. Cet éther, qui sert à préparer l'acide ci-dessus, est en tablettes jaunes, monocliniques, fusibles à 62-63 degrés, fort peu solubles dans la ligroïne, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine (Perkin).

## V

ACIDES  $C^{26}H^{41}O^6$  et  $C^{30}H^{48}O^6$ .

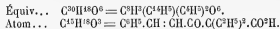
## ACIDE BENZALÉTHYLACÉTIQUE.



SYN. — *Acide éthylicinnamylacétique.*

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{26}H^{44}O^6)$ , prend naissance lorsqu'on sature de gaz chlorhydrique un mélange de benzaldéhyde et d'éther éthylacétylacétique. Après huit à dix jours, on obtient un liquide épais, huileux, qu'on lave à l'eau, qu'on sèche et qu'on distille dans le vide. Il passe à 205-220 degrés, sous une pression de 22 millimètres (Claisen et Matthews).

## ACIDE BENZALDIÉTHYLACÉTYLACÉTIQUE.



SYN. — *Acide diéthylicinnamylacétique.*

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{30}H^{48}O^6)$ , se prépare en abandonnant à lui-même, pendant huit à dix jours, un mélange formé de benzaldéhyde et d'éther diéthylacétique, saturé de gaz chlorhydrique. Il se forme encore lorsqu'on attaque par le sodium et l'iodure d'éthyle l'éther benzaléthylacétylacétique (G. et M.).

Cet éther cristallise dans la ligroïne en prismes tricliniques, incolores, fusibles à 101-102 degrés. Il est peu soluble dans l'alcool et la ligroïne froide, très soluble dans l'éther et le chloroforme. Il passe à 205 degrés sous une pression de 16 millimètres.

Le *dibromure*,  $C^{34}H^{52}Br^2O^6$ , en atomes :



*éther dibromodiéthylbenzylacétylacétique*, cristallise en petits prismes, fusibles à 55 degrés. Il est très soluble dans l'alcool et dans la ligroïne (G. et M.).



## VI

ACIDES  $C^{34}H^{32}O^6$  et  $C^{44}H^{32}O^6$ .

## ACIDE PODOCARPIQUE.

Équiv...  $C^{34}H^{32}O^6 = C^{34}H^{20}(H^2O^2)O^4$ .Atom...  $C^{47}H^{32}O^3 = C^9H^{45}.C^6H^{12}(CH^3)(OH).CO^2H$ .

L'acide podocarpique a été retiré en 1873 par Oudemans d'une matière résineuse trouvée par de Vrij dans l'intérieur de vieux arbres appartenant à l'espèce *Podocarpus Cupressina* (Java). On dissout la résine, parfois à structure cristalline, dans de l'alcool à 93 degrés et on précipite le soluté par l'eau; on purifie le précipité dans l'alcool plus faible ou en passant par le sel sodique.

L'acide podocarpique cristallise en tablettes rhombiques, fusibles à 187-188 degrés. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, davantage dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique glacial; la solution alcoolique est dextrogyre; pour une solution à 2,5 pour 100, la valeur du pouvoir rotatoire est la suivante à 17 degrés :

$$[\alpha]_0 = +136 \text{ degrés.}$$

Les sels alcalins ont sensiblement le même pouvoir rotatoire. Chauffé au voisinage de 300 degrés, il perd de l'eau et fournit un anhydride qui a pour formule  $C^{68}H^{42}O^{10}$ ; au-dessus de cette température, il se dégage du gaz carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'hydrocarpol,  $C^{32}H^{20}O^3$ , et d'autres produits mal connus. Chauffé avec de la limaille de zinc, il fournit du ménanthrène,  $C^{30}H^{12}$ .

C'est un acide faible qui se comporte à la manière d'un acide-phénol; il se rapproche par quelques-unes de ses propriétés de l'acide salicylique, notamment par celle de pouvoir former deux séries de sels métalliques, alors qu'il est en réalité monobasique.

Le sel d'ammonium,  $C^{34}H^{24}(AzH^4)O^6 + C^{34}H^{22}O^6 + H^2O^2$ , est un sel grenu, peu soluble, perdant toute son ammoniaque à 100 degrés.

Le sel de sodium,  $C^{34}H^{24}NaO^6 + 7H^2O^2$ , est en belles aiguilles, solubles dans 3 parties d'eau à la température de 21 degrés.

Le sel de potassium peut prendre trois ou quatre molécules d'eau de cristallisation.

Les métaux diatomiques donnent généralement des sels bimétalliques qui répondent à la formule  $C^{34}H^{20}M^2O^6$ , plus de l'eau de cristallisation.

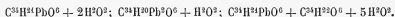
Le sel de baryum,  $C^{34}H^{20}Ba^2O^6 + 8H^2O^2$ , est peu soluble. Il existe un sel monométallique,  $C^{34}H^{24}BaO^6$ , qui peut retenir trois, huit, neuf et jusqu'à quinze équivalents d'eau.

Le sel de calcium a pour formule :



Il fournit à la distillation, seul ou mélangé à la chaux, des dérivés très complexes, notamment les suivants : du *p-crésylol*,  $C^{44}H^8O^2$ ; de l'*hydrocarpol*,  $C^{32}H^{20}O^2$ ; du *ménanthrol*,  $C^{30}H^{12}O^2$ ; un carbure d'hydrogène, le *carpène*,  $C^{18}H^{14}$ , qui possède à la fois l'odeur du styrol et de l'essence de térébenthine.

Oudemans a décrit plusieurs sels de plomb ayant pour composition :



Il existe également deux sels de cuivre :

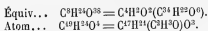


Le sel d'argent,  $C^{34}H^{21}AgO^6$ , cristallise avec cinq équivalents d'eau.

L'*éther méthylique*,  $C^2H^2(C^{34}H^{22}O^6)$ , qui résulte de l'action de l'iodeure de méthyle sur le sel précédent, est en petits grains fusibles à 174 degrés, très solubles dans l'alcool.

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{34}H^{22}O^6)$ , se prépare d'une manière analogue, au moyen de l'iodeure d'éthyle. Il est en fines aiguilles, fusibles à 143-146 degrés, solubles dans l'alcool, le chloroforme, l'acide acétique.

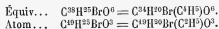
#### Acide acétylpodocarpique.



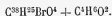
On traite à chaud l'acide libre par le chlorure acétique et on fait cristalliser le produit de la réaction dans l'alcool faible.

Il est en petites aiguilles blanches, qui se ramollissent déjà vers 100 degrés et qui ne fondent complètement que vers 152 degrés (Oudemans).

#### Acide éthylbromopodocarpique.



Lorsqu'on mélange des solutions éthéro-alcooliques de brome et d'acide podocarpique, il se dépose un alcoolate ayant pour formule :



Il est en gros cristaux, fondant au-dessus de 80 degrés, en perdant son alcool ; il est d'ailleurs soluble dans l'alcool et dans le chloroforme.

L'acide anhydre est une poudre cristalline, fusible à 158 degrés, soluble dans l'alcool et le chloroforme. Il donne avec les alcalis des sels gélatineux (O.).

### Dérivés nitrés.

#### Acide nitropodocarpique.

Équiv...  $C^{34}H^{24}(AzO^4)O^6$ .  
 Atom ...  $C^{17}H^{12}(AzO^2)O^3$ .

Sous l'influence de l'acide nitrique étendu et chaud, l'acide podocarpique engendre facilement deux dérivés nitrés qu'on peut séparer par cristallisation dans l'alcool, véhicule dans lequel le dérivé dinitré est le plus soluble.

L'acide mononitré se forme de préférence lorsqu'on fait digérer à une douce chaleur l'acide libre avec 1 partie d'acide nitrique d'une densité de 1,34 et 5 à 6 parties d'eau.

Il cristallise dans l'alcool en petits cristaux brillants, irréguliers, jaunâtres, fusibles à 205 degrés. Il est insoluble dans l'eau et le sulfure de carbone, peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans la benzine et dans le chloroforme. Il se comporte comme un acide bibasique et donne deux séries de sels ; ceux-ci sont jaunes ou rouges, avec des reflets métalliques.

Le sel d'ammonium,  $C^{34}H^{19}(AzO^4)(AzH^4)^3O^6 + 4H^2O^2$ , est en cristaux octaédriques, d'un rouge-grenat. Il s'effleurit à l'air en perdant de l'eau et de l'ammoniaque ; l'eau le décompose, en précipitant l'acide.

Le sel de potassium,  $C^{34}H^{19}(AzO^4)K^2O^6 + 11Aq$ , est en aiguilles rouges, avec des reflets verts ; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le sel de sodium,  $C^{34}H^{19}(AzO^4)Na^2O^6 + 9H^2O^2$ , est en lamelles très solubles, d'un rouge-cinabre.

Le sel de baryum neutre,  $C^{34}H^{19}(AzO^4)Ba^2O^6 + 7H^2O^2$ , est en aiguilles d'un beau rouge, peu solubles dans l'eau. Il existe un sel avec trois molécules d'eau, qui cristallise en petits mamelons d'un rouge-carmin.

Le sel acide,  $C^{34}H^{20}(AzO^4)BaO^6 + 2H^2O^2$ , est en fines aiguilles orangées, encore moins solubles que les précédentes.

Le sel de calcium acide,  $C^{34}H^{20}(AzO^4)CaO^6 + 2H^2O^2$ , est en fines aiguilles rouge-orange, à peine solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, l'acide nitropodocarpique se convertit en dérivé amidé peu stable, dont le chlorhydrate a pour formule :



*Acide dinitropodocarpique.*Équiv...  $C^{34}H^{20}(AzO^4)^2O^6$ .Atom...  $C^{17}H^{10}(AzO^2)^2O^3$ .

Il se forme lorsqu'on fait bouillir l'acide podocarpique avec de l'acide azotique additionné de 2 ou 3 parties d'eau; on peut l'obtenir plus facilement à l'état de pureté en faisant bouillir l'acide sulfopodocarpique avec de l'acide nitrique étendu.

Il se dépose dans l'alcool aqueux en octaèdres orthorhombiques modifiés, d'un jaune clair, fusibles à 203 degrés. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone, davantage dans l'alcool. Il se comporte comme un acide bibasique.

Le sel de potassium,  $C^{34}H^{18}(AzO^4)^2K^2O^6 + 5H^2O^2$ , est rouge-carmin foncé, avec des reflets verts. Il est très soluble dans l'eau et ne cristallise qu'en présence d'un excès d'alcali.

Le sel de baryum,  $C^{34}H^{18}(AzO^4)^2Ba^2O^6 + 4H^2O^2$ , est en lamelles rhombiques, d'un brun-rouge, à peine solubles; il ne perd complètement son eau de cristallisation qu'à 140 degrés. Ses cristaux polarisent fortement la lumière, à la manière de l'héraphathite.

Le sel d'argent,  $C^{34}H^{18}(AzO^4)^2Ag^2O^6 + 4H^2O^2$ , est un précipité orangé, qui ne se déshydrate complètement qu'à 140 degrés.

## ACIDE SULFOPODOCARPIQUE.

Équiv...  $C^{34}H^{22}O^6.S^2O^6 + 8H^2O^2$ .Atom...  $C^{17}H^{11}O^3.SO^3H + 8H^2O$ .

Il prend naissance lorsqu'on chauffe l'acide libre, vers 60 degrés, avec de l'acide sulfurique. Le produit de la réaction, additionné d'eau, est fluorescent, diversement coloré en vert, rouge, bleu, vert-émeraude.

L'acide pur, isolé en passant par le sel barytique, est cependant une masse amorphe qui se dissout dans l'eau sans coloration; cette solution, acidulée avec de l'acide azotique, se trouble peu à peu et laisse déposer de l'acide dinitré parfaitement pur. Cette réaction est si sensible qu'elle permet de déceler jusqu'à 1/1500<sup>e</sup> d'acide podocarpique.

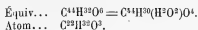
Le sel de sodium,  $C^{34}H^{20}Na^2O^6.S^2O^6 + 7H^2O^2$ , est sous forme de cristaux, groupés en rosettes.

Le sel de baryum,  $C^{34}H^{20}Ba^2O^6.S^2O^6 + 8H^2O^2$ , est en lamelles blanches, très solubles à chaud dans l'eau et dans l'alcool.

Le sel acide,  $C^{34}H^{21}BaO^6.S^2O^6 + 3H^2O^2$ , est beaucoup moins soluble que le précédent; on le prépare en traitant ce dernier par l'acide acétique.

Le sel de calcium,  $2C^{34}H^{21}CaO^6.S^2O^6 + 7H^2O^2$ , cristallise en fines lamelles, groupées concentriquement, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

## ACIDE ANACARDIQUE.



Il a été découvert en 1847 par Städeler dans le péricarpe des noix d'acajou (*Anacardium occidentale*), où on le rencontre avec du tanin et un principe vésicant, le *cardol*. Il a été étudié récemment par Ruhemann et Skinner, qui le considèrent comme un acide-alcool.

On épuise le péricarpe par l'éther, on évapore ou on distille, et on lave le résidu avec de l'eau pour enlever un peu de tanin; on dissout ce qui reste dans quinze à vingt fois son poids d'alcool et on fait digérer le soluté avec de l'hydrate de plomb récemment précipité. Le sel de plomb, délayé dans l'eau, est décomposé par le sulfure d'ammonium, ce qui fournit un sel d'ammonium qu'on précipite par l'acide sulfurique étendu. L'acide anacardique est alors sous forme d'une masse molle, cohérente, qui se solidifie bientôt complètement. On le lave à l'eau froide et on le purifie en passant une seconde fois par le sel plombique.

À l'état de pureté, il se présente sous forme d'une masse blanche, cristalline; il fond à 26 degrés et redevient cristallin par le refroidissement. Il est inodore, rubéfiant, à saveur aromatique et brûlante. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, et ses solutions rougissent le tournesol. Au-dessus de 100 degrés, il développe une odeur particulière, sans perdre sensiblement de son poids jusqu'à 150 degrés; mais vers 200 degrés, il se décompose en donnant une huile incolore, très fluide. Il tache le papier et brûle avec une flamme fuligineuse. Abandonné au contact de l'air, il se liquéfie peu à peu en développant une odeur qui rappelle celle de la graisse rance. Il fournit d'ailleurs de l'acide butyrique et de l'acide subérique lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide azotique ordinaire.

Il donne avec les bases des sels qui sont tantôt cristallins, tantôt amorphes.

Le *sel d'ammonium*, préparé en dissolvant l'acide dans l'ammoniaque, est une liqueur épaisse qui perd de l'ammoniaque dans le vide, en laissant une masse savonneuse, amorphe, donnant avec l'eau un liquide trouble et filant; ce dernier s'éclaircit par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque, tandis que le sel ammoniac, même en petite quantité, coagule la combinaison.

Le *sel de potassium* se prépare en dissolvant l'acide libre dans une lessive de potasse moyennement concentrée, tant que le liquide ne se trouble pas. Une affusion d'eau ne sépare pas de sel acide, mais un courant de gaz carbonique précipite ce dernier en flocons blancs, si la solution est concentrée; on évapore le tout à siccité et on enlève le sel acide au moyen de l'éther. À l'évaporation, il reste une masse blanche, amorphe, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de baryum*,  $2\text{C}^{44}\text{H}^{31}\text{BaO}^6 + \text{H}^2\text{O}^2$ , préparé par double décomposition, est un précipité blanc, qui brunit à la dessiccation (S.).

Le *sel de calcium*,  $\text{C}^{44}\text{H}^{30}\text{Ca}^2\text{O}^6 + 2\text{H}^2\text{O}^2$ , ne se précipite pas lorsqu'on mélange une solution alcoolique d'acide libre à une solution alcoolique de chlorure

de calcium. En ajoutant de l'ammoniaque, il se fait un précipité tantôt grenu, tantôt gélatineux, qui ne renferme qu'un seul équivalent d'eau, d'après Städeler.

Le sel de magnésium,  $C^{44}H^{30}Mg^2O^6 + H^2O^2$ , est un précipité blanc (R. et S.).

Le sel ferreux est un précipité blanc qui se colore peu à peu à l'air.

Le sel ferrique se sépare sous forme d'un précipité résineux, brun foncé, lorsqu'on mélange des solutions alcooliques de perchlorure de fer et d'acide libre, puis qu'on ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque. Ce précipité, qui est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, est soluble dans l'éther.

Le sel de nickel est un précipité blanc.

Le sel de cobalt est en flocons violacés.

Le sel de plomb,  $C^{44}H^{30}Pb^2O^6$ , se précipite sous forme d'une masse blanche, grenue, lorsqu'on mélange une solution bouillante d'acide anacardique avec une solution alcoolique d'acétate de plomb. Au microscope, il se présente à l'état de globules radiés, qui se divisent en fragments réguliers. Il jaunit à la longue et acquiert une odeur rance.

En opérant sa préparation à basse température, on obtient parfois un sel double, cristallin, en paillettes qui rappellent celles de la cholestérine. Ce composé a pour formule :



Le sel d'argent,  $C^{44}H^{31}AgO^6$ , est un précipité blanc, lourd, pulvérulent, soluble dans l'alcool, surtout en présence d'un acide libre. Il se conserve assez bien; chauffé à 130 degrés, il fond, devient bleu d'acier et se décompose partiellement.

L'éther méthylique,  $C^2H^2(C^{44}H^{32}O^6)$ , se prépare au moyen du sel précédent et de l'iodure éthylique. Il reste encore liquide à  $-10$  degrés et ne peut être distillé sans décomposition (R. et S.).

## BIBLIOGRAPHIE

### DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-42}O^6$ .

ANTWEILER et CLAISEN. — Sur le cyanure de cinnamyle et l'acide cinnamylformique. *Soc. chim.*, XXXVI, 405.

BAEYER et DREWSSEN. — Préparation de l'indigo par l'aldéhyde ortho-nitrobenzoïque: acide o-nitro-cinnamylformique. *Soc. chim.*, XXXIX, 608.

BAEYER et PERKIN (Jun). — Sur l'acide benzoylacétique et ses dérivés: acide allylbenzoylacétique. *Soc. chim.*, XLIII, 32.

CLAISEN et CLAPARÈDE. — Préparation de l'acide cinnamylformique. *Soc. chim.*, XXXVII, 513.

CLAISEN et MATTHEWS. — Condensation de l'acétoacétate d'éthyle avec les aldéhydes: acide benzalacétylacétique. *Soc. chim.*, XL, 473.

EBERT et FITTIG. — Préparation de l'acide coumarilique. *Soc. chim.*, XL, 135.

ERDMANN. — Sur l'acide benzallévilique. *Deuts. chem. Gesells.*, XLIII, 3442; *Soc. chim.* [3], V, 620.

HANTZSCH. — Synthèses de dérivés du furfurane dans la série naphthalique: acide  $\beta$ -éthyl-méthylcoumarilique et acide  $\beta$ -méthylcoumarilique. *Soc. chim.*, XLVII, 905.

- HANTZSCH et LANG. — Sur l'acide coumarone- $\alpha$ -carbonique. *Soc. chim.*, XLVII, 714.
- LOW (W.). — Sur l'aldéhyde téréphtalique; acide aldéhydocinnamique. *Soc. chim.*, XLVI, 847.
- NUTH. — Dérivés du furfurane: acide p-nitrométhylcoumarilique. *Soc. chim.*, XLVIII, 432.
- OUDEMANS. — Sur un nouvel acide résineux, l'acide podocarpique. *Soc. chim.*, XXI, 82.
- PECHMANN. — Produits de condensation des acides gras bibasiques: acide benzoylacrylique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 79.
- PERKIN (W.-H.). — Sur les dérivés chlorés et bromés de la coumarine: acide coumarilique. *Soc. chim.*, XV, 131.
- PERKIN (Jun.). — Acide éthylène-benzoylacétique. *Soc. chim.*, XLVII, 770. — Formation synthétique de chaînes de carbone fermées. *Ibid.*, L, 458.
- RUHEMANN et SKINNER. — Recherches sur l'acide anacardique. *Soc. chim.*, XLVIII, 749.
- STRÄDELER. — Sur l'acide anacardique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXIII, 137; Gerhardt, III, 903.
- ZINCKE. — Recherches sur le  $\beta$ -naphtoquinon: acide phénylacétylène-glycollique. *Soc. chim.*, XLVII, 346; XLVIII, 417.
-

## CHAPITRE VIII

ACIDES  $C^{2n}H^{2n-14}O^6$  ET  $C^{2n}H^{2n-16}O^6$ .

## I

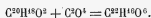
ACIDES  $C^{2n}H^{2n-14}O^6$ .

## I

ACIDES OXYNAPHTOÏQUES.

Équiv. . .  $C^{22}H^{18}O^6 = C^{22}H^6(H^2O^2)^3O^4$ .Atom. . .  $C^{44}H^{36}O^3 = OH.C^{40}H^6.CO^2H$ .

Les naptols ou naptylols,  $C^{20}H^{18}O^3$ , possèdent les réactions caractéristiques du phénol ordinaire : comme ce dernier, par exemple, ils fixent les éléments de l'acide carbonique pour engendrer des acides-phénols analogues aux acides oxybenzoïques :



Il existe, en effet, plusieurs acides oxynaphtoïques, isomériques, dérivant des naptols  $\alpha$  et  $\beta$ .

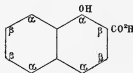
I. — ACIDE  $\alpha$ -CARBONAPHTOLIQUE.

FIG. 220.

SYN. — *Acide  $\alpha$ -naptolcarbonique.*

Additionné d'une molécule de sodium, le naptol- $\alpha$  s'échauffe lorsqu'on y fait passer un courant de gaz carbonique. Si le mélange est homogène, il ne se sublime que peu de naptol et presque tout passe à l'état de combinaison sodique,



après avoir chauffé au bain-marie. On laisse le métal en excès s'oxyder à l'air, on reprend par l'eau et on précipite par l'acide carbonique. Il se dépose des flocons jaunâtres, qu'on purifie par cristallisation dans l'éther et dans l'alcool (Eller).

Burkard et Schmitt font réagir l'acide carbonique liquide sur l' $\alpha$ -naphthol-sodium complètement sec, puis chauffent le tout dans un autoclave, à la température de 130 degrés.

L'acide  $\alpha$ -naphtholcarbonique cristallise dans l'alcool et dans l'éther en aiguilles incolores, étoilées, fusibles à 186-188 degrés (E.), à 185-186 degrés (S.), à 187 degrés (B. et S.). Il est à peine soluble dans l'eau froide, fort peu dans l'eau chaude, assez soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine; ses solutions sont colorées en bleu verdâtre par le perchlorure de fer; une ébullition prolongée avec l'eau ne le décompose que partiellement en acide carbonique et en naphthol (B. et S.). L'isomère- $\beta$  possède, au contraire, une grande tendance à se dédoubler pour reproduire ses générateurs. L'acide nitreux seul élimine l'acide carbonique de ces deux acides, avec formation de nitrosonaphthol.

Lorsqu'on fait réagir le chlorure de diazobenzine sur l'acide- $\alpha$ , il se fait un dérivé azoïque,  $C^{22}H^{12}Az^2O^2$ , insoluble dans les carbonates alcalins, mais que la soude étendue dissout avec une coloration rouge. Il cristallise dans l'acide acétique en belles aiguilles, à reflets verts, fusibles à 192 degrés; réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il fournit un dérivé amidé qui se décompose vers 230 degrés en gaz carbonique et  $\alpha$ -amido- $\alpha$ -naphthol (Nietzki et Guiterman).

Les  $\alpha$ -naphtholcarbonates sont peu solubles ou insolubles.

Le *sel de potassium* se dépose dans l'eau bouillante en aiguilles étoilées, peu solubles à froid; sa solution, qui n'est pas précipitée par le chlorure de baryum, se colore en bleu avec le perchlorure de fer; par une ébullition prolongée avec l'eau, il se fait de l'acide carbonique et de l' $\alpha$ -naphthol.

Le *sel d'ammonium*,  $C^{22}H^7(AzH^4)O^6$ , est en longues aiguilles assez solubles.

Le *sel de sodium*,  $C^{22}H^7NaO^6 + 3H^2O^2$ , cristallise en lames minces, brillantes, nacrées, lorsqu'il se dépose au sein de l'eau; dans l'alcool à 90 degrés, il se dépose en lamelles anhydres (B. et S.). Sa solution aqueuse se colore en bleu par le perchlorure de fer, tandis que le sulfate ferreux produit après quelque temps une coloration violet foncé (E.).

Les *sels de calcium* et de *baryum* sont constitués par de longues aiguilles anhydres, fort peu solubles.

Le *sel de plomb*, préparé par double décomposition, est un précipité blanc; le *sel de cuivre*, un précipité vert; le *sel d'argent*, un précipité blanc, caillebotté (E.).

L'*éther méthylque*,  $C^2H^2(C^{22}H^6O^6)$ , fond à 78 degrés; l'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{22}H^6O^6)$ , à 49 degrés; l'*éther phénylique*,  $C^6H^4(C^{22}H^6O^6)$ , à 96 degrés (B. et S.).

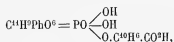
L'*acide acétyloxynaphthoïque*,  $C^4H^2O^2(C^{22}H^6O^6)$ , fond à 158 degrés.

Le chlorure  $\alpha$ -naphtholique,  $C^{22}H^6Cl^2PhO^4$ , en atomes :



se prépare en faisant réagir, d'abord à froid, puis au bain-marie, deux molécules de perchlorure de phosphore sur une molécule d'acide- $\alpha$ , jusqu'à ce que le tout devienne homogène; ce liquide brun cristallise dans la ligroïne en prismes incolores, fusibles à 115 degrés, que l'eau bouillante scinde en acides  $\alpha$ -oxynaphtholique, chlorhydrique et phosphorique. Cette combinaison, analogue à celle qu'on obtient avec l'acide salicylique, est donc un *trichlorure d'acide oxynaphthodichlorophosphorique*.

Chauffé dans un verre de montre, vers 90 degrés, ce trichlorure dégage de l'acide chlorhydrique et donne finalement l'*acide  $\alpha$ -oxynaphthophosphorique*,  $C^{22}H^6PhO^{12}$ , en atomes :

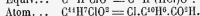


corps qui cristallise en aiguilles blanches, et qu'on obtient également lorsqu'on abandonne pendant plusieurs semaines le trichlorure au contact de l'eau; toutefois, la solution aqueuse de cet acide finit par se détruire avec formation d'acides  $\alpha$ -oxynaphtholique et phosphorique. Semblablement, l'acide acétique décompose le trichlorure pour donner d'abord de l'acide  $\alpha$ -oxynaphthophosphorique, puis de l'acide  $\alpha$ -oxynaphtholique si on prolonge l'ébullition.

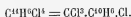
En traitant à froid une molécule de trichlorure par cinq molécules d'alcool, il se dépose peu à peu des cristaux blancs, fusibles à 63 degrés, constituant le trichlorure de l'éther diéthylique de l'acide oxynaphtho-o-phosphorique,  $2C^4H^4(C^{22}H^6Cl^3PhO^6)$ .

### Dérivés de substitution.

#### Acide $\alpha$ -chloro- $\beta$ -naphtholique.



Lorsqu'on traite le trichlorure qui précède à 180 degrés par 1 mol.  $\frac{1}{4}$  de pentachlorure de phosphore, on obtient après trois heures de chauffe un *trichlorure d' $\alpha$ -chloro- $\beta$ -naphtholique*,  $C^{22}H^6Cl^4$ , en atomes :



Ce dérivé fond à 73 degrés. Bouilli avec l'acide acétique, il se transforme en acide  $\alpha$ -chloro- $\beta$ -naphtholique, corps qui cristallise en aiguilles blanches, fu-

sibles à 190 degrés, volatiles sans décomposition. Wolfenstein le représente par le schéma atomique suivant :

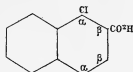
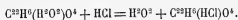


FIG. 221.

On peut admettre que c'est de l'acide  $\alpha$ -oxynaphtoïque dans lequel les éléments de l'eau sont remplacés par ceux de l'acide chlorhydrique :



*Acide bromo- $\alpha$ -naphtolcarbonique.*

Équiv...  $\text{C}^{22}\text{H}^7\text{BrO}^6.$

Atom...  $\text{C}^{44}\text{H}^7\text{BrO}^3 = \text{OH}.\text{C}^{40}\text{H}^5\text{Br}.\text{CO}^2\text{H}.$

Préparé par Burkard et Schmitt au moyen d'une dissolution sulfocarbonique de brome et l'acide libre.

Corps fusible à 238 degrés.

*Acide nitro- $\alpha$ -naphtolcarbonique.*

Équiv...  $\text{C}^{22}\text{H}^7(\text{AzO}^4)\text{O}^6.$

Atom...  $\text{C}^{44}\text{H}^7(\text{AzO}^2)\text{O}^3 = \text{OH}.\text{C}^{40}\text{H}^5(\text{AzO}^2).\text{CO}^2\text{H}.$

Il se forme en nitrant directement l'acide libre.

Il fond à 202 degrés. C'est un produit de substitution *mé*ta, car, chauffé avec de la chaux, il donne le p-nitro- $\alpha$ -naphtol.

II. — ACIDE  $\alpha$ -( $\alpha\alpha$ )-OXYNAPHTOÏQUE.

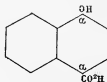


FIG. 222.

On chauffe avec de la potasse caustique l'acide  $\alpha$ -sulfo- $\alpha$ -naphtoïque, jusqu'à ce qu'une prise d'essai se dissolve entièrement dans l'eau ; la masse fondue est alors dissoute dans l'eau, puis additionnée d'acide chlorhydrique, ce qui donne

lieu à un dégagement d'acide sulfureux et à un précipité cristallin, ce dernier constituant l'acide  $\alpha$ -oxynaphtoïque de Battershall.

Il se dépose dans l'eau bouillante, par le refroidissement, en cristaux fins, plumeux, fusibles à 234-237 degrés, solubles dans l'alcool, pouvant être sublimés sans décomposition. La solution aqueuse donne avec le chlorure ferrique un précipité violet sale, pulvérulent. Chauffé avec de la chaux, il se dédouble en gaz carbonique et en  $\alpha$ -naphtol.

Le sel de baryum, qui est soluble, paraît s'oxyder à l'air.

### III. — ACIDE OXY- $\alpha$ -NAPHTOÏQUE D'EKSTRAND.

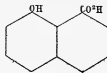


FIG. 223.

Il prend naissance lorsqu'on traite vers zéro par l'acide nitreux un mélange d'eau, d'acide nitrique et d'acide  $\alpha$ -amido- $\alpha$ -naphthoïque; on peut aussi attaquer une solution de cet acide amidé par le nitrite de potassium et l'acide sulfurique : le dérivé diazoïque formé se détruit à la température du bain-marie avec dégagement d'azote et production de fines aiguilles incolores, qu'on dissout à une douce chaleur dans une lessive étendue de potasse : l'addition d'acide chlorhydrique à la solution alcaline précipite l'oxyacide en fines aiguilles, fusibles à 169 degrés, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le sel de calcium, qui est très soluble, donne avec le perchlorure de fer un précipité violet.

#### Anhydride oxynaphtoïque.

Équiv...  $C^{22}H^6O^4$ .  
Atom...  $C^{11}H^3O^2$ .

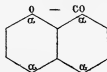


FIG. 224.

Chauffé à son point de fusion, l'acide d'Ekstrand se convertit partiellement en naphtolactone.

Purifié par cristallisation dans l'alcool faible, cet anhydride cristallise en

aiguilles incolores, fusibles à 108 degrés, sublimables en aiguilles. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone.

Le *bromonaphtolactone*,  $C^{12}H^5BrO^6$ , se forme lorsqu'on traite l'anhydride par le brome, en solution sulfocarbonique.

Il cristallise en petites aiguilles blanches, fusibles à 192 degrés, très peu solubles dans l'alcool.

#### IV. — ACIDE $\beta$ -CARBONAPHTOLIQUE.

Il se prépare synthétiquement comme son isomère- $\alpha$ , au moyen du  $\beta$ -naphtol du sodium et du gaz carbonique, mais la réaction s'effectue plus difficilement.

Il s'unit au diazobenzol en donnant de l'acide carbonique et du benzolazonaphtol; il se comporte comme son isomère vis-à-vis des réactifs.

Ses sels sont un peu plus stables que l'acide lui-même. Le perchlorure de fer colore en noir violet la solution aqueuse du sel de potassium (S.).

#### V. — ACIDE $\beta$ -( $\alpha\beta$ )-OXYNAPHTOÏQUE.

Suivant Stumpf, lorsqu'on dissout l'acide naphtoïque pur dans de l'acide sulfurique fumant et qu'on chauffe à une douce chaleur, vers 60 à 70 degrés, jusqu'à ce que la solution ne précipite plus par l'eau, il se fait trois acides isomériques  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , qu'on sépare en passant par leurs sels barytiques. Il se dépose d'abord des mamelons principalement formés par le sel- $\beta$ , puis on obtient le sel- $\alpha$ , décrit par Battershall, sous forme de cristaux volumineux, durs, brillants, faciles à purifier. Les eaux mères de ce dernier abandonnent des cristaux confus. Pour en retirer un sel défini, ils sont redissous dans les eaux mères et la moitié de ces dernières est précipitée exactement par l'acide sulfurique; l'acide mis en liberté est ajouté à la seconde moitié des eaux mères, ce qui donne lieu à un précipité cristallin abondant, constituant le sel- $\gamma$ . Les eaux mères du sel acide- $\beta$  fournissent par concentration des cristaux du sel acide- $\beta$ , mélangés du sel acide- $\alpha$ . On isole l'acide libre sulfoné de ces divers sels et on les transforme en acides oxynaphtoïques correspondants par la fusion avec la potasse de leurs sels potassiques.

L'acide  $\beta$ -oxynaphtoïque de Stumpf cristallise dans l'eau chaude en aiguilles déliées, dans l'alcool en druses fondant à 245-247 degrés, en se décomposant. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool chaud. A froid, sa solution aqueuse ne se colore pas avec le perchlorure de fer, mais à chaud, il se fait un précipité rouge-brun. Chauffé au rouge avec de la chaux, il se dédouble en acide carbonique et en  $\beta$ -naphtol.

VI. — ACIDE  $\gamma$ -( $\alpha\beta$ -)OXYNAPHTOÏQUE.

Obtenu par Stumpf en attaquant par la potasse fondante l'acide  $\gamma$ -sulfo- $\alpha$ -naphtoïque.

L'eau bouillante l'abandonne par le refroidissement en petites aiguilles ramifiées, fusibles à 187 degrés; sa solution aqueuse donne avec le perchlorure de fer un précipité brun-chocolat, caractère qui le distingue de l'acide carbonaphthalique d'Eller et Schaeffer, lequel fond à peu près à la même température. Chauffé avec de la chaux, il se scinde en acide carbonique et en  $\beta$ -naphtol.

VII. — ACIDE  $\alpha$ -OXY- $\beta$ -NAPHTOÏQUE.

SYN. — *Acide oxyisonaphtoïque.* — *Acide  $\gamma$ -oxyisonaphtoïque.*

Il a été préparé par Battershall, puis par Stumpf, en fondant avec de la potasse l'acide sulfo- $\beta$ -naphtoïque.

L'eau bouillante l'abandonne en longues aiguilles, à 212-213 degrés (B.), à 210-211 degrés (S.); il cristallise dans l'alcool en faisceaux aiguillés, brillants. Sa solution aqueuse donne avec le perchlorure de fer un précipité rouge sale, qui devient noir à l'ébullition. A la distillation avec la chaux, il se dédouble en gaz carbonique et en  $\alpha$ -naphtol; il appartient donc à la série  $\alpha$ - $\beta$ , le groupe phénolique étant dans la position  $\alpha$ .

## VIII. — ACIDE OXYNAPHTOÏQUE DE KAUFFMANN.

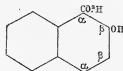


FIG. 225.

Cet acide qui appartient peut-être à la série  $\beta\beta$ , prend naissance, en même temps que le dinaphtol et le  $\beta$ -naphtol, lorsqu'on fond avec précaution l'aldéhyde  $\beta$ -naphtoïque avec six fois son poids de soude caustique. Il se produit une masse brune qu'on dissout dans l'eau, et qu'on précipite par l'acide chlorhydrique. Le précipité est repris par le carbonate sodique qui s'empare de l'acide libre, ainsi que d'une petite quantité de  $\beta$ -naphtol qu'on sépare par des précipitations successives.

Burkard et Schmitt ont préparé synthétiquement le même corps en chauffant à 130 degrés le  $\beta$ -naphtolsodium sec avec de l'acide carbonique liquide.

Il cristallise dans l'alcool aqueux en fines aiguilles feutrées, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool absolu. Chauffé brusquement, il fond à 156-157 degrés, et se dédouble en anhydride carbonique et  $\beta$ -naphtol; si on élève

lentement la température, il commence à fondre à 124-128 degrés, et il se produit un dégagement régulier de gaz carbonique. Bouilli avec de l'eau, il fournit quantitativement ses deux générateurs (B. et S.).

La solution alcoolique est colorée en bleu par le perchlorure de fer (K.).

Les sels sont un peu plus stables que l'acide lui-même. Kauffmann a préparé ceux d'ammonium, de potassium, de baryum, de plomb et d'argent. Les deux premiers seuls ont été obtenus à l'état cristallin.

Le *sel d'ammonium*,  $C^{23}H^7(AzH^4)O^6$ , est en aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau froide (B. et S.).

Les *sels de baryum, de plomb et d'argent* sont des précipités amorphes et anhydres (B. et S.).

L'*ether méthylque*,  $C^2H^3(C^{22}H^8O^6)$ , fond à 76 degrés.

L'*ether éthylique*,  $C^4H^4(C^{22}H^8O^6)$ , fond à 55 degrés (B. et S.).

## IX. — ACIDE $\beta$ -NAPHTOLCARBONIQUE.

Suivant Burkard et Schmitt, lorsqu'on cherche à préparer l'acide précédent à une température de 280-290 degrés, on obtient un acide  $\beta$ -naphtolcarbonique beaucoup plus stable, fusible à 216 degrés et isomérique avec tous ceux qui précèdent.

Il est à peine soluble dans l'eau froide; il se dissout un peu mieux dans la benzine et le chloroforme, assez bien dans l'alcool et dans l'éther. Le perchlorure de fer colore en bleu la solution aqueuse.

## X. — ACIDES DE LEUCKART ET SCHMIDT.

Lorsqu'on fait réagir sur le phénylcarbimide l'éther  $\alpha$  ou  $\beta$ -méthylnaphtylique,  $C^{20}H^6(C^3H^4O^2)$ , en présence du chlorure d'aluminium, on obtient l'anilide de deux dérivés méthylés d'acides oxynaphtoïques.

Le *dérivé- $\alpha$* ,  $C^{26}H^{15}AzO^4$ , cristallise en fins prismes, fusibles à 218 degrés.

Le *dérivé- $\beta$*  est en aiguilles ou en prismes lancéolés, fusibles à 169 degrés (Leuckart et Schmidt).

## II

### ACIDES $C^{24}H^{10}O^6$ .

#### I. — ACIDE NAPHTYLGLYCOLLIQUE.

Équiv...  $C^{24}H^{10}O^6 = C^4H^3(C^{20}H^7)O^6$ .

Atom...  $C^{12}H^{10}O^3 = C^{10}H^7.CH(OH).CO^2H$ .

Obtenu par Bossneck en traitant l'acide  $\alpha$ -naphtylformique,  $C^{24}H^8O^6$ , par l'amalgame de sodium.

Il cristallise en lamelles.

## II. — ACIDE DÉHYDROACÉTOPHÉNONACÉTONE-CARBONIQUE.

En saponifiant par la potasse étendue et froide l'acétophénone-acétylacétate d'éthyle, Paal a obtenu un dérivé acétonique,  $C^{22}H^{12}O^4$ , l'acétophénonacétone; avec la potasse alcoolique, on obtient l'acide acétonique,  $C^{24}H^{10}O^6$  :

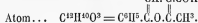
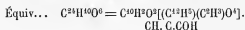


Il cristallise dans l'alcool étendu en longues aiguilles, parfois en fines aiguilles retenant de l'eau de cristallisation; il s'effleurit alors à l'air, et, tout à fait déshydraté, il fond à 115-120 degrés; dans la benzine, il se dépose par l'addition de ligroïne en gros cristaux fusibles à 113-114 degrés; il est peu soluble dans le sulfure de carbone, très soluble dans l'alcool chaud, l'éther, la benzine, l'acide acétique glacial.

Oxydé avec le permanganate de potassium, il fournit les acides benzoïque, acétique et carbonique. L'acide iodhydrique et le phosphore le réduisent avec formation d'un carbure d'hydrogène, qui semble répondre à la formule  $C^{22}H^{14}$ .

Sa solution acétique fixe du brome, tandis que le chlorure d'acétyle est sans action. Il se combine avec l'hydroxylamine pour engendrer un dérivé isonitrosé,  $C^{22}H^{12}Az^2O^6$ , qui cristallise en feuillets brillants, décomposables au-dessus de 150 degrés. Paal a préparé les sels d'ammonium, de potassium, de baryum, de calcium, de strontium, ainsi que l'éther éthylique. Sa propriété la plus caractéristique, c'est de se transformer dans l'acide suivant sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

## III. — ACIDE MÉTHYLPHÉNYLFURFURANE-CARBONIQUE.



On fait bouillir pendant quelques instants avec de l'acide chlorhydrique l'acide déhydrophénonacétone-carbonique ou l'acétophénone-acétoacétate d'éthyle; on purifie le produit de la réaction dans l'alcool étendu, puis dans la benzine et l'éther de pétrole.

L'acide méthylphénylfurfurane-carbonique cristallise en belles aiguilles incolores, brillantes, fusibles à 180-181 degrés, sublimables vers 100 degrés; il est soluble dans les dissolvants usuels: alcool, éther, sulfure de carbone, chloroforme.

Il ne se combine pas comme son générateur avec la phénylhydrazine. Oxydé par le permanganate de potassium en solution alcaline, il fournit de l'acide benzoïque. Avec l'eau en tubes scellés, à 240-250 degrés, il y a séparation de gaz carbonique et production de phénylméthylfurfurane, réaction qui a lieu également avec l'acide chlorhydrique ou iodhydrique, l'acide sulfurique étendu, et



par distillation sur la poudre de zinc. Paal a préparé les sels de potassium, d'ammonium, de calcium et d'argent.

Le *sel de potassium*,  $C^{24}H^9KO^6 + nAq$ , cristallise dans l'eau en aiguilles hydratées, et dans l'alcool en longues aiguilles brillantes, anhydres, peu solubles dans les lessives alcalines.

L'*éther éthylique*,  $C^4H^5(C^{24}H^{10}O^6)$ , est un liquide qui peut être distillé presque sans décomposition (P.).

*Acide acéthylméthylphénylfurfurane-carbonique.*

Équiv...  $C^{28}H^{12}O^8 = C^4H^2O^2(C^{24}H^{10}O^6)$ .

Atom...  $C^{14}H^{12}O^4$ .

On fait bouillir l'acide méthylphénylfurfurane-carbonique avec de l'anhydride acétique en excès, jusqu'à ce que la majeure partie de ce dernier corps soit évaporée et qu'il se dépose par le refroidissement des lamelles blanches, qu'on lave au carbonate de soude étendu et qu'on purifie par cristallisation dans l'éther.

Ce dérivé acétylé cristallise dans l'éther en grandes lamelles transparentes, peu solubles dans la ligroïne, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzène; il fond à 80-83 degrés.

L'eau bouillante ne l'altère pas; le carbonate sodique le dissout à froid en reproduisant ses générateurs.

IV. — ACIDE PHÉNUVIQUE.

Équiv...  $C^{24}H^{10}O^6$ .

Atom...  $C^{12}H^{10}O^3 = C^6H^5.C - CH.CO^2H$



En faisant réagir l'éther benzoylacétique sur le succinate de sodium, en présence de l'anhydride acétique, Fittig et Schloesser ont obtenu un éther mono-éthylique,  $C^{30}H^{14}O^{10}$ , fusible à 112°,5, que la baryte saponifie facilement pour donner l'acide phényltronique  $C^{26}H^{10}O^{10}$ , fusible à 192-193 degrés.

Chauffé un peu au-dessus de son point de fusion, cet acide dégage du gaz carbonique et donne naissance à deux produits : l'acide phénuvique, isomérique avec l'acide phénylméthylfurfurane-carbonique de Paal; et un corps neutre,  $C^{22}H^{10}O^8$ , fusible à 40 degrés, identique avec le méthylphénylfurfurane de Paal.

L'acide phénuvique est en cristaux fusibles à 144-145 degrés, solubles dans les dissolvants usuels.

Le *sel de calcium*,  $C^{24}H^9CaO^6 + H^2O^2$ , cristallise en aiguilles incolores, peu solubles.

Le *sel de baryum*,  $C^{24}H^6BaO^6 + Aq$ , est plus soluble que le précédent.

Le *sel d'argent*,  $C^{24}H^6AgO^6$ , est amorphe (S.).

Pour Fittig et Schloësser, l'acide de Paal et le corps neutre ci-dessus ne sont pas des dérivés du furfurane. En outre, l'acide *sylvane-carbonacétique* de Polonowsky n'est autre chose que l'acide méthronique, et l'acide *sylvane-carbonique* du même auteur est de l'acide pyrotritartrique ou uvique.

---

## II

ACIDES  $C^{2n}H^{2n-4}O^6$ .

## I

ACIDES  $C^{24}H^8O^6$ .

## ACIDE NAPHTYLGLYOXYLIQUE.

Équiv...  $C^{24}H^8O^6 = C^4H(C^{20}H^7)O^6$ .Atom...  $C^{12}H^4O^3 = C^{10}H^7.CO.CO^2H$ .Syn. — *Acide naphthylformique*.

On fait bouillir pendant une heure, au réfrigérant ascendant, avec de l'acide chlorhydrique étendu l'amide correspondant, corps qu'on prépare en traitant à froid par l'acide chlorhydrique une dissolution acétique de cyanure  $\alpha$ -naphtoyle. On arrive au même résultat en oxydant à froid par le permanganate de potassium une solution étendue d' $\alpha$ -méthyl-naphtylacétone, lequel s'oxyde lui-même à son tour pour se transformer en acide  $\alpha$ -naphtoïque. On doit donc représenter l'acide naphtylglyoxylique par le schéma atomique suivant (Clauss et Feist) :

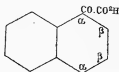


FIG. 226.

Il cristallise en fines aiguilles, fusibles à  $113^{\circ},5$ , peu solubles dans la ligroïne et le sulfure de carbone, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

En agitant la solution benzinique, contenant du thiophène, avec de l'acide sulfurique, il se fait une coloration rouge-brun, puis brune; une affusion d'eau colore alors la benzine en rouge-carmin. C'est un acide incomplet, fixant aisément une molécule d'hydrogène pour se transformer en acide  $\alpha$ -naphtylglycollique,  $C^{24}H^{10}O^6$ ; avec l'acide iodhydrique, il se fait de l'acide  $\alpha$ -naphtoïque.

Le sel de calcium,  $2C^{24}H^7CaO^6 + 5Aq$ , est en croûtes cristallines, assez solubles dans l'eau.

Le sel de baryum,  $2C^{24}H^7BaO^6 + 9Aq$ , ressemble au précédent.

Le *sel d'argent*,  $C^{24}H^7AgO^6$ , est un sel amorphe, anhydre et pulvérulent.

L'amide,  $C^{24}H^7(AzH^3)O^4$ , cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, fusibles à 151 degrés.

## II

### ACIDES $C^{26}H^{10}O^6$ .

#### I. — ACIDE PHÉNYLSALICYLIQUE.

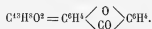
Équiv...  $C^{26}H^{10}O^6 = C^{14}H^5(C^{12}H^5)O^6$ .

Atom...  $C^{13}H^{10}O^3 = C^6H^5.O.C^6H^4.CO^2H$ .

Il a été préparé par Graebe en chauffant à 280-300 degrés le salol ou éther phénylsalicylique,  $C^{12}H^4(C^{14}H^6O^6)$ , avec une quantité calculée de sodium, coupé en petits morceaux. Au bout d'une heure, alors que la réaction est achevée, on laisse refroidir, on ajoute un peu d'alcool pour détruire le sodium non attaqué et on reprend par l'eau. On précipite le soluté par un acide et on purifie le précipité par cristallisation dans l'alcool étendu (G.). Arbenz conseille de n'opérer que sur 10 à 12 grammes de salol, le rendement étant alors de 25 pour 100.

Il cristallise en lamelles incolores, fondant à 113 degrés; il distille à 255 degrés, en se décomposant partiellement.

Traité à basse température par le perchlorure de phosphore, il se transforme en un chlorure huileux, qui se dédouble à chaud en acide chlorhydrique et en *anthone* ou *oxyde de diphenylène-acétone*,  $C^{26}H^8O^4$ , en atomes :



Le même corps prend naissance lorsqu'on fait digérer à froid pendant quatre heures, ou lorsqu'on chauffe pendant quelques minutes l'acide phénylsalicylique avec 10 parties d'acide sulfurique concentré. Sa transformation est intégrale.

En présence de l'acide chlorhydrique, l'alcool méthylique transforme l'acide phénylsalicylique en un éther méthylique insoluble dans les alcalis, ce qui indique l'absence d'un groupe phénolique. Distillé avec de la baryte, il se transforme en éther phénolique (G.).

Le *phénylsalicylate d'ammonium*,  $C^{26}H^9(AzH^4)O^6$ , cristallise en longs prismes, fondant à 130 degrés et se décomposant à une température un peu plus élevée. A la distillation, il donne de l'oxyde de phényle (A.).

Le *sel de potassium* se dépose sous forme de grands rhomboédres.

Le *sel de calcium*,  $C^{26}H^9CaO^6 + H^2O^3$ , se prépare à chaud par double décomposition; par le refroidissement, il se dépose en aiguilles.

Le sel de baryum,  $C^{26}H^9BaO^6 + Aq$ , ne retient qu'un seul équivalent d'eau.

Les éthers éthylique et méthylique distillent au delà de 360 degrés (A.).

L'éther phénylique,  $C^{12}H^6(C^{26}H^{10}O^6)$ , cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, fusibles à 109 degrés.

L'amide,  $C^{26}H^9(AzH^3)O^4$ , cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 131 degrés, pouvant distiller sans décomposition.

#### Acide tribromophénysalicylique.

Équiv...  $C^{26}H^7Br^3O^6$ .

Atom...  $C^{18}H^7Br^3O^3$ .

Le brome en excès, vers 150 degrés, réagit sur l'acide phénysalicylique, en présence de l'eau, pour donner un dérivé tribromé, qui cristallise dans l'acide acétique en aiguilles incolores, fusibles à 176 degrés. L'acide sulfurique concentré le convertit à 150 degrés en *tribromoxanthone*, corps peu soluble dans le chloroforme et le sulfure de carbone, sublimable en aiguilles.

L'éther tribromé,  $C^4H^4(C^{26}H^7Br^3O^6)$ , cristallise en prismes fusible à 67 degrés.

#### Acide dinitrophénysalicylique.

Équiv...  $C^{26}H^8(AzO^4)^2O^6$ .

Atom...  $C^{18}H^8(AzO^2)^2O^3$ .

Il prend naissance lorsqu'on introduit l'acide phénysalicylique dans cinq fois son poids d'acide azotique fumant, refroidi à zéro, et qu'on précipite par l'eau; on le purifie en passant par le sel de baryum (Arbenz).

Il cristallise dans la benzine en aiguilles incolores, fusibles à 153 degrés, solubles dans l'alcool, l'acide acétique, le chloroforme.

Le sel de baryum, obtenu en faisant bouillir l'acide libre avec de l'eau et du carbonate de baryum, a pour formule :



Il se dépose par le refroidissement en lamelles jaunes, solubles dans l'alcool absolu. 100 parties d'eau à 17 degrés n'en prennent que 0,267.

Le sel de calcium,  $C^{26}H^7Ca(AzO^4)^2O^6 + 2H^2O^2$ , est plus soluble dans l'eau que le précédent.

Le sel d'argent,  $C^{26}H^7Ag(AzO^4)^2O^6$ , cristallise en fines aiguilles, fusibles dans l'eau bouillante.

L'éther méthylique,  $C^2H^2[C^{26}H^8(AzO^4)^2O^6]$ , est en prismes fusibles à 126 degrés, tandis que l'éther éthylique fond à 76 degrés (A.).

L'acide azotique fumant convertit à chaud cet acide dinitré en acide (a-)m-nitrosalicylique ou  $\beta$ -nitrosalicylique, fusible à 228 degrés, et en dinitro-

phénol (1. 2. 4). L'acide sulfurique concentré le transforme à 150 degrés en *β*-dinitroxanthone, fusible à 259 degrés (A.).

## II. — ACIDE *β*-NAPHTOCOUMARIQUE.

Équiv...  $C^{20}H^{10}O^6 = C^6H^3(C^{10}H^7)O^6$ .

Atom...  $C^{43}H^{40}O^3 = OH.C^{10}H^6.CH:CH.CO^2H$ .

Obtenu par Kauffmann en chauffant pendant deux ou trois heures, à 170 degrés, 3 parties de naphtocoumarine avec 5 parties de potasse caustique et 5 parties d'eau.

L'alcool l'abandonne sous forme d'une poudre jaune clair, cristalline, fusible à 170 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool.

### *Anhydride β-naphtocoumarique.*

Équiv...  $C^{26}H^8O^4$ .

Atom...  $C^{43}H^8O^2$ .

SYN. — *Naphtocoumarine*.

On chauffe pendant deux heures et demie environ, vers 180 degrés, 2 parties de *β*-naphtolaldéhyde avec 2 parties d'acétate de sodium et 8 à 10 parties d'anhydride acétique (K.) :



On lave à l'eau le produit de la réaction et on fait cristalliser le résidu dans l'acide acétique étendu.

Il cristallise en fines aiguilles, fusibles à 118 degrés; il est peu soluble dans l'eau, même à chaud, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique glacial; sa solution aqueuse possède une fluorescence bleue. Il est dissous à chaud par les alcalis, mais sans altération, car un acide le précipite de la solution. Il faut pour l'hydrater chauffer assez longtemps à 170 degrés.

## III. — ACIDE ISONAPHTOCOUMARIQUE.

Équiv...  $C^{26}H^{10}O^6$ .

Atom...  $C^{43}H^{10}O^3 = OH.C^{10}H^6.CH:CH.CO^2H$ .

L'anhydride de cet acide a été préparé synthétiquement par Pechmann et Welsh en chauffant le *β*-naphtol avec de l'acide malique et de l'acide sulfurique.

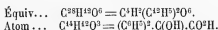
L'*isonaphtocoumarine*,  $C^{26}H^8O^4$ , cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles

qui ne fondent qu'à 141 degrés; elle est peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool, l'acide acétique, la benzine, le chloroforme. Elle se comporte comme la coumarine de la benzine en présence des alcalis.

## III

ACIDES  $C^{28}H^{12}O^6$ .

## I. — ACIDE BENZILIQUE.

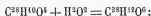


SYN. — *Acide diphénylglycollique*. — *Acide stilbique*.

L'acide benzilique a été entrevu par Laurent en examinant l'action des alcalis sur le benzile, mais il n'a été isolé que par Liebig qui l'a nettement caractérisé comme acide défini. C'est Städelcr qui l'a considéré le premier comme de l'acide diphénylglycollique et Iena qui l'a converti en acide diphénylacétique.

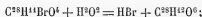
Il prend naissance :

1° Lorsqu'on chauffe le benzile,  $C^{28}H^{10}O^4$ , avec une lessive alcoolique de potasse (Liebig, Zinin) :



2° Lorsqu'on attaque l'isobenzyle par le même réactif (Klinger);

3° En faisant bouillir avec de l'eau de baryte l'acide diphénylbromacétique (Symons et Zincke) :



4° Lorsqu'on chauffe simplement en vase clos le benzile avec de l'eau (Iena).

Pour le préparer, on fond le benzile avec 5 parties de potasse et un peu d'eau; on dissout le produit de la réaction dans l'eau, on précipite par l'acide chlorhydrique et on fait cristalliser le précipité dans l'eau (E. Fischer). Il se produit ordinairement de l'acide benzoïque dans cette réaction; s'il y en a beaucoup, il faut reprendre la masse par une lessive étendue de soude, qui dissout de préférence l'acide benzilique (Iena).

On peut aussi prendre 15 parties de benzoïne qu'on fait bouillir avec 20 parties de potasse caustique dans 250 à 300 parties d'eau; la liqueur acidifiée est agitée avec de l'éther, celui-ci est agité avec de l'hydrate de potasse, ce qui donne un dépôt de benzilate de potassium, qu'on lave avec une lessive alcaline, avant de mettre l'acide en liberté.

L'acide benzilique se présente sous forme de petits prismes cannelés, amers, monocliniques, fusibles à 150 degrés (I.); à une température plus élevée, il

prend une coloration rouge foncé. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; l'acide sulfurique le dissout en prenant une coloration pourpre, caractéristique. Chauffé pendant plusieurs heures à 180 degrés, il se convertit en acide dibenzilique,  $C^{26}H^{22}O^{10}$ , éthyldibenzoïne,  $C^{60}H^{54}O^8$ , benzophénone,  $C^{26}H^{10}O^3$ , et quelques autres corps. L'acide chromique le dédouble en gaz carbonique et benzophénone :



Il donne par réduction, au moyen de l'acide iodhydrique, l'acide diphenylacétique,  $C^{28}H^{12}O^4$ . Avec l'anhydride phosphorique, il se fait une huile incristallisable, probablement un anhydride, que la potasse alcoolique ramène à l'état d'acide benzilique.

Il est monobasique et diatomique. Ses sels, qui ont pour formule  $C^{28}H^{12}MO^6$ , se colorent en rouge cramoisi par l'acide sulfurique, ce qui les distingue des benzoates.

Le sel de potassium,  $C^{28}H^{12}KO^6$ , est en cristaux anhydres, transparents, très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il fond au-dessus de 200 degrés et se décompose à une température plus élevée; il passe alors un liquide huileux et il reste dans la cornue un mélange de charbon et de carbonate de potassium.

Le sel de baryum,  $C^{28}H^{12}BaO^6 + 3H^2O^2$ , est en croûtes cristallines, blanches, solubles dans l'eau. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles anhydres (S. et Z.). A la distillation, il donne du benzhydrol,  $C^{26}H^{12}O^2$ .

Le sel de plomb,  $C^{28}H^{12}PbO^6$ , est une poudre blanche, un peu soluble dans l'eau bouillante. Chauffé au-dessus de 100 degrés, il fond en un liquide rouge, qui dégage des vapeurs violettes.

Le sel d'argent,  $C^{28}H^{12}AgO^6$ , préparé par double décomposition, est une poudre blanche, à peine soluble à froid. Il se colore en bleu vers 100 degrés et dégage des vapeurs violettes à une température plus élevée. L'eau bouillante le décompose peu à peu avec formation de benzophénone.

#### *Acide éthylbenzilique.*

Équiv...  $C^{28}H^{14}(C^2H^5)O^6$ .

Atom...  $C^{44}H^{14}(C^2H^5)O^3$ .

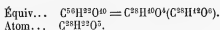
Lorsqu'on chauffe pendant trois heures à 100 degrés de la benzoïne avec de la potasse alcoolique, ajoutant ensuite de l'eau et de l'acide chlorhydrique, on obtient, outre l'acide benzoïque, un produit résineux qui fournit par un traitement à l'alcool des cristaux mamelonnés,  $C^{26}H^{22}O^4$ , fusibles à 157 degrés, plus une masse neutre fondant vers 60 degrés. En prolongeant l'action de la potasse pendant vingt heures, une affusion d'eau précipite de l'alcool stilbénique, de l'éthylbenzoïne, etc., tandis que la solution, saturée par un acide, abandonne de l'acide éthylbenzilique. On arrive plus rapidement au même résultat en



chauffant à 150 degrés, pendant deux ou trois heures, 4 grammes de benzoïne, 1 gramme de sodium et 20 centimètres cubes d'alcool (Iena et Limpricht).

L'acide éthylbenzoïque, précipité par l'acide chlorhydrique, lavé à l'eau et dissous dans l'alcool, se sépare de ce dernier, par évaporation, sous forme d'une masse jaune, résineuse, distillable sans décomposition. L'acide sulfurique ne le colore pas en rouge comme son générateur. Ses sels n'ont pas été préparés.

*Acide dibenzilique.*



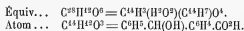
Syn. — *Anhydride benzilique.*

Obtenu par Iena en chauffant l'acide benzilique à 180 degrés :



Il cristallise en aiguilles fusibles à 196 degrés. Chauffé avec de l'eau, vers 180 degrés, il s'hydrate et reproduit son générateur.

II. — ACIDE ORTHO-BENZHYDRYLBENZOÏQUE.



Cet acide ne paraît pas susceptible d'exister à l'état libre.

L'anhydride *o*-benzhydrybenzoïque,  $\text{C}^{28}\text{H}^{10}\text{O}^4$ , en atomes :



prend naissance lorsqu'on traite l'acide *o*-benzoylbenzoïque par le zinc et l'acide chlorhydrique. Avec l'amalgame de sodium, on obtient le sel sodique correspondant, mais l'anhydride se précipite par l'addition d'un acide ; par une réduction plus avancée, il se forme de l'acide benzylbenzoïque.

Cet anhydride cristallise dans l'alcool en prismes entre-croisés, dans l'éther en aiguilles, et dans l'acide acétique en lamelles superposées. Il est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool froid, davantage dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Il fond à 115 degrés et se sublime à une température plus élevée.

Soumis à l'action des oxydants, il reproduit son générateur, l'acide benzoylbenzoïque,  $\text{C}^{28}\text{H}^{10}\text{O}^6$ . Il est insoluble dans l'ammoniaque et les carbonates alcalins ne le dissolvent qu'après une ébullition prolongée ; même les alcalis

caustiques ne le dissolvent qu'avec lenteur, et il se précipite par saturation avec un acide.

Lorsqu'on fait réagir à 140 degrés deux molécules de perchlorure de phosphore, sur une molécule d'anhydride, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique, il se produit un peu d'anthraquinon,  $C^{28}H^{10}O^4$ , et un corps chloré qui cristallise en lamelles jaune d'or, fusibles à 200-215 degrés, ayant la composition de celui qui résulte du perchlorure sur l'anthraquinon.

Les o-benzhydrylbenzoates se préparent en traitant à chaud l'anhydride par les alcalis ou les bases terreuses, en présence de l'alcool.

Le sel de potassium,  $C^{28}H^{14}KO^6$ , est amorphe, vitreux.

Le sel de baryum,  $C^{28}H^{14}BaO^6$ , est amorphe, vitreux, soluble dans l'alcool.

### III. — ACIDE MÉTA-BENZHYDRYLbenzoïque.

Équiv...  $C^{28}H^{12}O^6 = C^{14}H^3(H^2O^2)(C^{14}H^7)O^4$ .

Atom...  $C^{14}H^{12}O^6 = C^6H^5.CH(OH).C^6H^4.CO^2H$ .

Il a été obtenu par Senff en hydrogénant l'acide m-benzoylbenzoïque au moyen de l'amalgame de sodium.

Il cristallise dans l'eau en fines aiguilles, nacrées, fusibles à 121 degrés, non volatiles, décomposables à une haute température. Il est un peu plus soluble dans l'eau que son générateur, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine; l'acide sulfurique le dissout en prenant une coloration jaune-orange. Le mélange chromique le transforme en acide m-benzoylbenzoïque, tandis que les réducteurs, comme l'amalgame de sodium, l'acide iodhydrique, le convertissent en acide m-benzylbenzoïque,  $C^{28}H^{14}O^4$ .

Le sel de sodium,  $C^{28}H^{14}NaO^6 + 4H^2O^2$ , est en fines aiguilles blanches, fondant à 90 degrés dans leur eau de cristallisation, qu'elles ne perdent entièrement qu'à 160-180 degrés; il est moins soluble dans l'eau que dans l'alcool.

Le sel de calcium,  $2C^{28}H^{14}CaO^6 + 5H^2O^2$ , est une poudre cristalline très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le sel d'argent,  $C^{28}H^{14}AgO^6 + H^2O^2$ , est un précipité pulvérulent et légèrement soluble dans l'eau chaude, qui l'abandonne par le refroidissement en fines aiguilles (Senff).

### IV. — ACIDE PARA-BENZHYDRYLbenzoïque.

Équiv...  $C^{28}H^{12}O^6 = C^{14}H^3(H^2O^2)(C^{14}H^7)O^4$ .

Atom...  $C^{14}H^{12}O^6 = C^6H^5.CH(OH).C^6H^4.CO^2H$ .

Il résulte de la fixation d'une molécule d'hydrogène sur l'acide p-benzoylbenzoïque provenant de l'oxydation du p-benzyltoluène; l'hydrogénation réussit

non avec l'amalgame de sodium, mais avec le zinc et l'acide chlorhydrique, en présence de l'alcool.

L'eau chaude l'abandonne en petites aiguilles enchevêtrées, fusibles à 164-165 degrés, ne pouvant se volatiliser sans décomposition. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau et dans l'alcool faible, surtout à chaud, que son générateur; il se dissout dans l'alcool absolu et dans l'éther, difficilement dans le toluène et dans le chloroforme; l'acide sulfurique concentré le dissout avec une coloration jaune rouge, et cette solution se trouble après quelques heures.

Chauffé au-dessus de son point de fusion, il donne un corps oléagineux et une résine rouge. Le mélange chromique le ramène à l'état d'acide p-benzoylbenzoïque, tandis que l'amalgame de sodium et l'acide iodhydrique le convertissent en acide benzylbenzoïque, sans formation de produits accessoires (Zincke).

*Le sel d'ammonium*,  $C^{28}H^{11}(AzH^4)O^6$ , cristallise en lamelles.

*Le sel de sodium*,  $C^{28}H^{11}NaO^6$ , est également en lamelles (Rotering).

*Le sel de potassium*,  $C^{28}H^{11}KO^6$ , est en fines aiguilles, très longues, solubles dans l'alcool absolu (Z.).

*Le sel de baryum*,  $C^{28}H^{11}BaO^6$ , se dépose par une évaporation lente sous forme de longues aiguilles, assez solubles dans l'eau (Z.).

*Le sel de calcium*,  $2C^{28}H^{11}CaO^6 + 5H^2O^2$ , se dépose par le refroidissement de sa solution aqueuse en aiguilles incolores, qui s'effleurissent sous la cloche sulfurique et qui ne perdent complètement leur eau de cristallisation qu'à 150-160 degrés (Z.).

*Le sel d'argent*,  $C^{28}H^{11}AgO^6$ , est un précipité blanc, soluble dans beaucoup d'eau. Il se colore à la lumière ou lorsqu'on le chauffe à 100 degrés.

*L'éther méthylique*,  $C^2H^3(C^{28}H^{13}O^6)$ , est en longs prismes, fusibles à 109-110 degrés (R.).

*L'éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{28}H^{12}O^6)$ , est au contraire sous forme d'un liquide sirupeux (R.).

#### V. — ACIDE BENZYLOXYBENZOÏQUE.

Équiv...  $C^{28}H^{12}O^6 = C^{14}H^5(C^{14}H^7)O^6$ .

Atom...  $C^{14}H^{12}O^3 = C^6H^5.CH^3.C^6H^3(OH).CO^2H$ .

Obtenu en 1873 par Fileti et Paterno en attaquant le benzylphénol,  $C^{12}H^5(C^{11}H^7)O^2$ , par le sodium et l'anhydride carbonique.

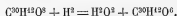
L'eau bouillante le dépose en fines aiguilles incolores, fusibles à 139-140 degrés, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

*Le sel d'argent*,  $C^{28}H^{11}AgO^6$ , est un précipité cailleboté, que l'eau bouillante abandonne en petites aiguilles (F. et P.).

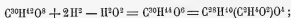
## VI. — ACIDE PARA-PHÉNOL-O-TOLUIQUE.

Équiv...  $C^{28}H^{12}O^6 = C^{28}H^{10}(\underline{H^2O^2})O^4$ .Atom...  $C^{14}H^{12}O^3 = OH.C^6H^4.CH^3.C^6H^4.CO^2H$ .

Lorsqu'on réduit l'acide anisolphtoylique,  $C^{28}H^8(C^2H^4O^2)O^6$ , dans un milieu acide, comme le zinc et l'acide chlorhydrique, il se forme un corps fusible à 116-117 degrés, analogue aux lactones :



Mais, si l'on opère dans un milieu alcalin, avec l'ammoniaque et la poudre de zinc par exemple, la réduction est plus complète et on obtient l'éther méthylque d'un acide p-phénol-o-toluique :



en atomes :



Cet acide-éther cristallise en fines aiguilles, fusibles à 110-111 degrés. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans le chloroforme, l'alcool chaud, l'acide acétique glacial, ainsi que dans les lessives alcalines et l'eau de baryte.

Le *sel de sodium*, desséché sous la cloche sulfurique, a pour formule :



C'est une masse cristalline, très soluble dans l'eau et dans l'alcool (N.).

## VII. — ACIDE NAPHTOLANGÉLIQUE.

Équiv...  $C^{28}H^{12}O^6$ .Atom...  $C^{14}H^{12}O^3 = OH.C^{10}H^6.C(CH^3):CH.CO^2H$ .

L'anhydride de cet acide a été obtenu par Pechmann et Cohen en traitant par l'acide sulfurique un mélange de  $\beta$ -naphthol et d'éther éthylacétylacétique.

Cet *anhydride*,  $C^{28}H^{10}O^4$ , se dépose dans l'alcool étendu en aiguilles brillantes, fusibles à 161-162 degrés. Il se dissout à peine dans l'eau et dans l'éther, tandis que l'alcool, la benzine et le chloroforme le dissolvent facilement ; sa solution sulfurique possède une belle fluorescence vert-émeraude.

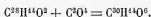
## IV

ACIDES  $C^{30}H^{14}O^6$ .

## I. — ACIDE BENZYLCRÉSOTIQUE.

Équiv...  $C^{30}H^{14}O^6 = C^6H^7(C^4H^7)O^6$ .Atom...  $C^{45}H^{14}O^3 = C^6H^5 \begin{array}{c} CH^3 \\ CH^3 \end{array} \begin{array}{l} \rangle C^6H^3 \langle OH \\ \rangle \quad \quad \langle CO^2H. \end{array}$ 

Obtenu synthétiquement par Mazzara et Paterno en attaquant le benzyl-p-crésol par le sodium et l'anhydride carbonique :



Il cristallise en petites aiguilles, fusibles à 164-166 degrés.

II. — ACIDE  $\alpha$ -O-TOLUYLENHYDRATE-CARBONIQUE.Équiv...  $C^{30}H^{14}O^6$ .Atom...  $C^{45}H^{14}O^3 = C^6H^5.CH^3.CH(OH).C^6H^4.CO^2H$ .

Préparé par Gabriel et Michael un réduisant par l'amalgame de sodium l'acide o-désoxybenzoïne-carbonique,  $C^{30}H^{12}O^6$ .

Il cristallise dans l'alcool faible en petits prismes plats, à six côtés, fusibles à 94-96 degrés. Il perd une molécule d'eau à 100 degrés.

L'anhydride,  $C^{30}H^{12}O^4$ , cristallise dans un mélange d'alcool et d'éther en longues aiguilles, fusibles à 58-60 degrés. Il est peu soluble dans l'eau, même à chaud, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, soluble seulement à chaud dans les lessives alcalines ; il est précipité sans altération de ces dernières par les acides.

III. — ACIDE  $\beta$ -O-TOLUYLENHYDRATE-CARBONIQUE.Équiv...  $C^{30}H^{14}O^6$ .Atom...  $C^{45}H^{14}O^3 = C^6H^5.CH(OH).CH^3.C^6H^4.CO^2H$ .

SYN. — *Acide phénylcrésylcarbinol-o-carbonique.*

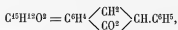
Acide-alcool qu'on obtient en traitant par l'amalgame de sodium l'acide  $\beta$ -désoxybenzoïne-o-carbonique,  $C^{30}H^{12}O^6$ .

Poudre cristalline, fusible à 125-127 degrés, peu soluble dans le chloroforme, très soluble dans l'alcool et l'éther, se transformant partiellement, même à

froid, en anhydride ; la transformation est totale un peu au-dessus du point de fusion.

Le sel d'argent,  $C^{30}H^{13}AgO^6$ , est un précipité blanc, floconneux.

L'anhydride,  $C^{30}H^{12}O^4$ , en atomes :



cristallise dans l'alcool étendu en longues aiguilles, fusibles à 89-90 degrés (G.). Il est insoluble à froid dans les alcalis.

#### IV. — ACIDE PARA-TOLYLPHTALIQUE.

Équiv...  $C^{30}H^{14}O^6$ .

Atom ...  $C^{15}H^{14}O^3 = CH^3.C^6H^4.CH(OH).C^6H^4.CO^2H$ .

L'anhydride *p*-tolylphtalide ou crésylphtalide,  $C^{30}H^{12}O^4$ , en atomes :



a été obtenu par Gresly en réduisant par le zinc et l'acide chlorhydrique l'acide *p*-crésyl-phtaloïdique de Friedel et Crafts,  $C^{30}H^{12}O^6$ . Il cristallise dans l'alcool en aiguilles aplaties, fusibles à 129 degrés. Il est insoluble dans l'ammoniaque, peu soluble dans l'alcool froid ; il se dissout lentement à chaud dans la potasse (G.).

#### V. — ACIDE PHÉNYLMÉLILOTIQUE.

Équiv...  $C^{30}H^{14}O^6 = C^{18}H^7(C^{12}H^5)(H^2O^2)O^4$ .

Atom ...  $C^{15}H^{14}O^3 = OH.C^6H^4.CH^2.CH(C^6H^5).CO^2H$ .

Acide-phénol obtenu par Ogialoro en réduisant par l'amalgame de sodium la phénylcoumarine, en solution alcoolique.

Il est en petits prismes fusibles à 120 degrés (Sardo), peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme ; sa solution aqueuse n'est pas colorée par le perchlorure de fer.

Le sel d'argent,  $C^{30}H^{13}AgO^6$ , est peu soluble dans l'eau.

#### VI. — ACIDE LAPACHIQUE.

Équiv...  $C^{30}H^{14}O^6$ .

Atom ...  $C^{15}H^{14}O^3 = (CH^3)^2.CH.CH : CH.C^{10}H^4(OH)O^2 (?)$ .

SYN. — *Acide taiguique*. — *Grænhartine*.

Ce corps a été obtenu pour la première fois en 1867 par Stein sous le nom de *grænhartine*. Arnaudon lui a donné le nom d'*acide taiguique*, et Paterno

celui d'*acide lapachique*. On l'extrait d'un bois de teinture nommé *Lapacho*, arbre de la famille des Bignoniacées, qui croît dans l'Amérique du Sud.

Pour le préparer, on épuise le bois pulvérisé par une dissolution de carbonate sodique; on obtient ainsi un liquide rouge-sang qu'on traite par l'acide chlorhydrique. Il se fait un précipité jaune, représentant environ la huitième partie du bois employé; on le purifie par des cristallisations répétées dans l'éther et la benzine.

L'acide lapachique se dépose dans la benzine en petits prismes monocliniques (Panebianco), d'un jaune-serin, fusibles à 138 degrés (P.). Il est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'éther, très soluble à chaud dans l'alcool, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique glacial.

Il est facilement réduit par la poudre de zinc et la potasse, avec formation d'un dérivé hydrogéné, qui fond vers 100 degrés et qui cristallise en aiguilles incolores. Il est vivement attaqué par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge; il se fait un hydrocarbure, bouillant à 304-306 degrés, qui paraît être l'amylnaphtaline,  $C^{10}H^{10}(C^{20}H^8)$ , donnant un dérivé picrique fusible à 140-141 degrés. Distillé sur la poudre de zinc, l'acide lapachique fournit de la naphthaline, et un hydrocarbure bouillant à 250 degrés; les corps gazeux qui se dégagent dans cette réaction appartiennent à la série du butylène et de l'hexylène.

Oxydé par le permanganate de potassium, l'acide lapachique fournit un peu d'acide oxalique, tandis que l'acide nitrique, d'une densité de 1,38, donne surtout de l'acide phtalique.

Les sels sont rouges, bien caractérisés.

Le *sel d'ammonium*,  $C^{30}H^{43}(AzH^4)O^6$ , cristallise en aiguilles rouges, assez volumineuses.

Le *sel sodique*,  $C^{30}H^{43}NaO^6 + 5 Aq$ , est une masse cristalline, peu soluble dans l'alcool. 100 parties d'eau à 24 degrés dissolvent 15,13 parties de sel anhydre.

Le *sel de potassium*,  $C^{30}H^{43}KO^6$ , est encore plus soluble: 100 parties d'eau à 24 degrés en prennent 33,28 parties.

Le *sel de calcium*,  $C^{30}H^{43}CaO^6 + Aq$ , est une poudre rouge, amorphe, fort peu soluble, car 100 parties d'eau n'en dissolvent que 0,224 à la température de 24 degrés.

Le *sel de baryum*,  $C^{30}H^{43}BaO^6 + 7 Aq$ , se dépose dans l'eau chaude en fines aiguilles: 100 parties d'eau à 26 degrés prennent 0,23 de sel anhydre.

Le *sel de plomb*,  $C^{30}H^{43}PbO^6$ , est une poudre orange, insoluble dans l'eau, que l'alcool chaud dissout pour laisser déposer à froid des aiguilles rouge brun.

Le *sel d'argent*,  $C^{30}H^{43}AgO^6$ , est une poudre rouge, insoluble.

#### *Acide acétyl-lapachique.*

Équiv...  $C^{31}H^{46}O^8 = C^4H^2O^2(C^{20}H^{44}O^6)$ .

Atom...  $C^{47}H^{60}O^8 = C^{45}H^{43}(C^2HO^3)O^3$ .

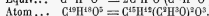
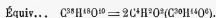
Un mélange d'anhydride acétique et d'acétate de sodium réagit sur l'acide lapachique et le transforme en un dérivé monoacétylé qui cristallise en prismes

d'un jaune de soufre, fusibles à 82-83 degrés. L'acide nitrique l'attaque et le change en *acide acéto-nitro-lapachique* :



qui cristallise dans la benzine en lamelles rouges, fondant à 166-168 degrés.

*Acide diacétyl-lapachique.*



Lorsqu'on prolonge l'action du mélange d'anhydride et d'acétate sodique sur l'acide lapachique, il se forme un dérivé diacétylé qui cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 131-132 degrés, ne reproduisant pas l'acide lapachique sous l'influence des alcalis. Toutefois, la potasse alcoolique le décompose : il se forme des aiguilles orangées, fusibles à 140-141 degrés.

Avec l'acide nitrique, il se produit un mélange de deux dérivés nitrés isomères : le premier, qui cristallise en aiguilles rouges, fond à 147-148 degrés ; le second, moins soluble dans l'éther, est en aiguilles jaunes, fondant à une température un peu plus élevée (P.).

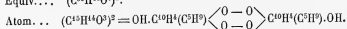
*Acide bromo-lapachique.*



Traité par le brome, en solution acétique, l'acide lapachique donne un dérivé monobromé, qu'on peut encore obtenir en traitant par le brome le dérivé monoacétylé.

Il cristallise en lamelles rouge-orange, fusibles à 139-140 degrés. Il est insoluble à froid dans les alcalis, plus ou moins soluble dans les dissolvants usuels. Chauffé avec de l'acide nitrique, il engendre surtout de l'acide phthalique (P.).

*Lapachone.*



En dissolvant à froid 1 partie d'acide lapachique dans 4 parties d'acide sulfurique concentré, il se fait une solution rouge brun, qui laisse précipiter par l'eau des flocons orangés, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant.

La lapachone, qui est probablement un polymère, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'eau, soluble dans la benzine et dans l'alcool bouillants ; elle ne



donne pas de sels avec les alcalis. Chauffée avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium, elle se transforme en lamelles cristallines, bronzées, à peine solubles dans les dissolvants, probablement un anhydride de la formule  $C^{60}H^{20}O^{10}$  (P.).

## VII. — ACIDE DITOLYLCARBOLACTONIQUE.

Équiv...  $C^{30}H^{14}O^6$ .  
Atom...  $C^{15}H^{14}O^3$ .

On chauffe au bain de sable, dans un appareil à reflux, l'acide ( $\alpha$ -)o-oxy-m-toluique (acide p-homo-salicylique) avec une fois et demie son poids d'anhydride acétique ; on chasse l'acide et l'anhydride acétiques et on purifie le résidu par cristallisation dans l'alcool. C'est l'anhydride de l'acide ditolylcarbolactonique.

Le *ditolylcarbolactone*,  $C^{30}H^{12}O^6$ , est en aiguilles jaunâtres, fusibles à 143 degrés. Sa solution sulfurique possède une belle fluorescence bleu vert (Bistrzycki et Kostanecki).

## V.

### ACIDES $C^{32}H^{16}O^6$ .

#### I. — ACIDE $\gamma$ -DIPHÉNYLOXYBUTYRIQUE.

Équiv...  $C^{32}H^{16}O^6 = C^8H^6(C^{12}H^5)^2O^6$ .  
Atom...  $C^{16}H^{16}O^3 = C^8H^4 \begin{cases} C : (C^6H^5)^2 \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad OH \\ \quad \quad \quad CO^2H. \end{cases}$

On dissout le chlorure de succinyle dans dix fois son poids de benzène et on ajoute, par petites portions, deux fois autant de chlorure d'aluminium pur et pulvérisé ; il faut refroidir à chaque addition, de manière à ne pas dépasser la température de 25 degrés, afin d'éviter la formation de produits résineux jaunes ; après quatre ou cinq heures d'action, en agitant de temps en temps, on verse le tout dans l'eau glacée, on décante la couche benzénique qu'on lave avec une solution de carbonate sodique pour enlever un peu d'acide succinique et surtout une petite quantité d'acide  $\beta$ -benzoylpropionique ; on lave la couche benzénique à l'eau, on la sèche sur le chlorure de calcium et on chasse la benzine au bain-marie. Le résidu se prend par le refroidissement en une masse jaune, cristalline, qu'on reprend par l'alcool bouillant. Par le refroidissement, il se dépose d'abord des aiguilles brillantes, puis des feuillets minces, nacrés ; au moment où ces derniers commencent à se former, on décante la solution, puis on fait cristalliser séparément aiguilles et feuillets, de manière à isoler deux produits, l'un fusible à 90 degrés, l'autre vers 148 degrés.

L'acide  $\gamma$ -diphényloxybutyrique cristallise dans l'alcool en petits feuillets, minces, pouvant atteindre 1 centimètre de large sur 0<sup>mm</sup>,5 d'épaisseur. Il fond vers 45 degrés, et se dédouble alors en lactone et en eau (Auger).

Ses sels alcalins sont très solubles dans l'eau, assez facilement cristallisables.

Le sel de baryum,  $C^8H^5Ba(C^{12}H^5)^2O^6$ , se prépare en dissolvant l'acide libre dans un léger excès d'eau de baryte; on enlève par le gaz carbonique l'excès de baryte, et on évapore sous la cloche sulfurique.

Il se dépose sous forme de lamelles minces, concentriques, à éclat micacé.

Il est à remarquer que cet oxacide est stable, même à 100 degrés, alors que les composés analogues, ainsi que l'acide  $\gamma$ -oxybutyrique lui-même, se décomposent partiellement dès la température ordinaire en eau et lactone correspondant, et que l'acide diphénylcarbinolbenzoïque,  $C^{10}H^{16}O^6$ , n'existe que dans ses sels, que les acides dédoublent immédiatement en eau et en phthalophénone.

*Anhydride  $\gamma$ -diphényloxybutyrique.*

Équiv...  $C^{22}H^{14}O^4$ .

Atom ...  $C^{16}H^{14}O^2 = \begin{array}{c} CH^3.C : (C^6H^5)^2 \\ | \quad \diagup O \\ CH^3.C : O. \end{array}$

SYN. — *Diphénylsuccinide.* — *Lactone  $\gamma$ -diphényloxybutyrique.*

Il cristallise en feuillets fusibles à 90 degrés; il est insoluble dans l'eau, fort peu à froid dans l'alcool; l'alcool bouillant l'abandonne en feuillets allongés, très brillants; il est insoluble à froid dans les alcalis et sa réaction est neutre au tournesol. Au bain-marie, il se dissout dans la potasse, et la solution claire, additionnée d'acide chlorhydrique, abandonne des flocons blancs, cristallins, d'acide  $\gamma$ -diphényloxybutyrique (Auger).

II. — ACIDE OXATOLUIQUE.

Équiv...  $C^{32}H^{16}O^6 = C^4H^2(C^{14}H^7)^2O^6$ .

Atom...  $C^{16}H^{16}O^3 = (C^6H^5.CH^2).C(OH).CO^2H$ .

SYN. — *Acide oxatolylique.* — *Acide dibenzylglycollique.*

Il été découvert en 1859 par Möller et A. Strecker en faisant bouillir le vulpinat de potassium avec une lessive de potasse d'une densité de 1,10 :



En saturant le décocté par l'acide chlorhydrique, il se dégage de l'acide carbonique en abondance et il se précipite un corps cristallin, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool. Avec la baryte, on obtient de

l'acide  $\alpha$ -toluïque, de l'acide oxalique et de l'esprit de bois, l'acide oxalique étant un produit de dédoublement de l'acide oxatoluïque.

D'après Spiegel, le nitrile oxatoluïque prend naissance lorsqu'on traite un mélange de dibenzylacétone et de cyanure de potassium par l'acide chlorhydrique fumant :



L'acide oxatoluïque cristallise en grands prismes rhomboïdaux droits, terminés par des sommets dièdres. Ces cristaux, qui sont friables et assez durs, fondent sans décomposition à 156-157 degrés (S.), à 154 degrés (M. et S.); à une température plus élevée, ils se volatilisent, en se décomposant partiellement.

Il se dissout fort peu dans l'eau bouillante, facilement dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Bouilli avec de la potasse d'une densité de 1,2 à 1,3, il se scinde nettement en acide oxalique et en toluène :



Avec l'acide nitrique fumant, il engendre un dérivé nitré. Chauffé avec le chlorure et l'anhydride acétiques, il donne une huile très soluble, volatile dans la vapeur d'eau, sans doute un anhydride.

Le *sel de baryum*,  $C^{32}H^{15}BaO^6 + 2H^2O^2$ , cristallise dans l'alcool étendu en petits cristaux, peu solubles dans l'eau.

Le *sel de plomb*,  $C^{32}H^{15}PbO^6 + 2H^2O^2$ , est en petites aiguilles à peine solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent*,  $C^{32}H^{15}AgO^6$ , est une poudre blanche cristalline.

L'*éther méthylrique*,  $C^2H^2(C^{32}H^{16}O^6)$ , cristallise dans la ligroïne en aiguilles, fusibles à 71 degrés; il est très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine (Spiegel).

L'*éther éthyrique*,  $C^4H^4(C^{32}H^{16}O^6)$ , est en cristaux prismatiques, fusibles à 45°,5 (M. et S.).

Le *nitrile dibenzylglycollique* cristallise dans l'alcool en prismes rhombiques, aplatis, incolores. Il se ramollit vers 110 degrés et fond à 113 degrés. A une température plus élevée, il se dédouble en dibenzylacétone et acide cyanhydrique.

#### *Acide acétyldibenzylglycollique.*

Équiv...  $C^{36}H^{18}O^8 = C^4H^2O^2(C^{32}H^{16}O^6)$ .

Atom ...  $C^{48}H^{18}O^4 = (C^7H^7)^2.C(C^2H^2O).CO^2H$ .

Obtenu par Spiegel en chauffant l'acide dibenzylglycollique avec de l'anhydride acétique; on chasse l'excès de ce dernier, on fait bouillir le résidu avec la soude et on précipite la solution par un acide.

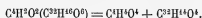
Il cristallise dans un mélange de ligroïne et de chloroforme en lamelles solubles dans les dissolvants usuels. Il fond à 106 degrés; chauffé vers 200 degrés, il se transforme dans le corps suivant.

*Anhydride dibenzylglycollique.*

Équiv...  $C^{32}H^{14}O^4$ .

Atom...  $C^{16}H^{14}O^2$ .

On chauffe à 190-200 degrés le dérivé acétylé et on fait cristalliser le résidu dans un mélange de ligroïne et de benzine, puis dans la benzine seule :



Il cristallise en prismes vitreux, fusibles à 169 degrés, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine chaude et le sulfure de carbone, beaucoup moins dans la ligroïne. La soude, même à froid, le transforme en acide dibenzylglycollique (S.).

III. — ACIDE MÉTA-XYLYLPHTALIQUE.

Équiv...  $C^{32}H^{16}O^6$ .

Atom...  $C^{16}H^{16}O^3 = (CH^3)^2.C^6H^3CH(OH).C^6H^4.CO^2H$ .

L'*anhydride m-xylylphtalique* ou *métaxylylphtalide*,  $C^{32}H^{14}O^4$ , en atomes :



a été obtenu par Gresly en réduisant l'acide m-xylylphtaloylique au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles qui fondent à 83-84 degrés; il est fort peu soluble à froid dans l'alcool, la benzine, l'acide acétique.

IV. — ACIDE D'EKSTRAND.

Équiv...  $C^{36}H^{16}O^6$ .

Atom...  $C^{16}H^{16}O^3$ .

En faisant réagir l'acide chromique sur le rétène,  $C^{36}H^{18}$ , Ekstrand a pu isoler les trois corps suivants :

- |                           |                     |
|---------------------------|---------------------|
| 1° Le dioxyrétistène..... | $C^{64}H^{26}O^8$ ; |
| 2° L'acide.....           | $C^{36}H^{16}O^4$ ; |
| 3° L'oxyacide.....        | $C^{32}H^{16}O^6$ . |

Ce dernier corps cristallise dans l'alcool en écailles incolores, brillantes, fusibles à 139 degrés. Il est fort peu soluble dans l'eau, même à l'ébullition,

très soluble dans l'alcool, dans l'éther, l'acide acétique glacial, même à la température ordinaire.

Ses sels sont bien définis.

Le *sel de sodium*,  $C^{32}H^{15}NaO^6$ , est sous forme d'écailles jaunes, brillantes, assez solubles dans l'eau.

Le *sel de potassium* présente les mêmes caractères.

Le *sel de baryum*,  $C^{32}H^{15}BaO^6$ , cristallise en grandes lames incolores, peu solubles.

Le sel sodique donne lieu aux réactions suivantes :

Avec le *chlorure ferrique*, de petites aiguilles, qui ne se déposent qu'au bout d'un certain temps ;

Avec l'*acétate de plomb*, un précipité volumineux, qui prend avec le temps un aspect cristallin ;

Avec l'*acétate d'argent*, des prismes microscopiques radiés (E.).

## VI

### ACIDES $C^{34}H^{18}O^6$ .

#### I. — ACIDE MÉSITYLPHTALIQUE.

Équiv...  $C^{34}H^{18}O^6$

Atom...  $C^{17}H^{18}O^3 = (CH^3)^3.C^6H^2.CH(OH).C^6H^4.CO^2H.$

L'*anhydride mésitylphtalique* ou *mésitylphtalide*,  $C^{34}H^{16}O^4$ , en atomes :



se forme lorsqu'on traite une solution alcoolique d'acide mésitylenphtaloylique par le zinc et l'acide chlorhydrique.

Il cristallise en aiguilles courtes, assez grosses, fondant à 163-164 degrés.

#### II. — ACIDE PSEUDOCUMYLPHTALIQUE.

Équiv...  $C^{34}H^{18}O^6$ .

Atom...  $C^{17}H^{18}O^3 = (CH^3)^3.C^6H^2.CH(OH).C^6H^4.CO^2H.$

L'*anhydride pseudocumylphtalique* ou *pseudocumylphtalide*,  $C^{34}H^{16}O^4$ , en atomes :



se prépare comme le précédent au moyen de l'acide pseudocumylphtaloylique.

Il se dépose dans l'alcool sous forme de petites aiguilles qui fondent à 140 degrés.

## III. — ACIDE TÉTRAHYDROCORNICULARIQUE.

Équiv...  $C^{34}H^{18}O^6$ .Atom...  $C^{47}H^{18}O^3 = C^6H^5.CH(CO^2H).CH^2.CH(OH).CH^2.C^6H^5$ .

C'est un produit de réduction de l'acide hydrocornicularique,  $C^{34}H^{16}O^6$ ; on traite une solution aqueuse, maintenue neutre autant que possible, par l'amalgame de sodium (Spiegel).

Liquide huileux, épais, que l'eau bouillante transforme en anhydride, et que l'acide iodhydrique ramène à l'état d'acide diphenylvalérianique,  $C^{34}H^{18}O^4$ .

L'anhydride tétrahydrocornicularique,  $C^{34}H^{16}O^4$ , cristallise dans l'éther en aiguilles aplaties ou en lamelles qui fondent à 69-71 degrés. Il est peu soluble dans la ligroïne, très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine; à froid, il est insoluble dans l'eau et dans les lessives alcalines. Par une ébullition prolongée avec la soude alcoolique, il reproduit son générateur.

## VII

ACIDES  $C^{36}H^{20}O^6$ .

## ACIDE PHÉNYLISODURYLGLYCOLLIQUE.

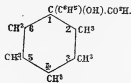
Équiv...  $C^{36}H^{20}O^6$ Atom...  $C^{48}H^{20}O^4 = (CH^3)^4.C^6H.C(C^6H^5)(OH).CO^2H$ .

FIG. 227.

Le benzoylisodurole,  $C^{36}H^{18}O^3$ , en solution alcoolique, s'unit avec les éléments de l'acide cyanhydrique. Le produit de la réaction, difficile à isoler de l'acétone en excès, est traité à l'ébullition par la potasse alcoolique, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque. On neutralise par l'acide chlorhydrique, on filtre et on évapore à sec, ce qui fournit une poudre blanche, qu'on épuise par l'alcool absolu.

L'acide phénylisodurylglycollique est une poudre blanche, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le sel sodique cristallise en lamelles.

Le sel d'argent a pour formule  $C^{36}H^{19}AgO^6$  (Essner et Gossin).

## VIII

ACIDES  $C^{40}H^{24}O^6$ .

## ACIDE CUMINILIQUE.

Équiv...  $C^{40}H^{24}O^6$ .Atom...  $C^{20}H^{12}O^3 = (C^3H^7.C^6H^4)^2.C(OH).CO^2H$ .

Il a été obtenu par Bœsler en faisant réagir les alcalis sur le cuminile,  $C^{40}H^{22}O^4$  :



A cet effet, on ajoute à 10 parties de potasse caustique 5 parties d'eau et on évapore jusqu'à ce qu'il se produise une pellicule cristalline, puis on additionne le résidu de 1 partie de cuminile. Le mélange homogène étant refroidi, on dissout le tout dans l'eau et on précipite par l'acide chlorhydrique ; on fait cristalliser le précipité dans l'alcool étendu.

L'acide cuminilique se présente sous forme d'aiguilles qui fondent à 119-120 degrés. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine ; l'acide sulfurique le colore en rouge orangé. Le mélange chromique le décompose en acides acétique et cuminique ; il se fait, en outre, un liquide huileux, neutre, sans doute le dicuminyllacétone.

Le sel de baryum,  $C^{40}H^{22}BaO^6$ , est peu soluble dans l'eau.

## BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES  $C^{2n}H^{2n-14}O^6$  ET  $C^{2n}H^{2n-16}O^6$ .

- ARBENZ. — Recherches sur l'acide phénylsalicylique. *Soc. chim.* [3], IV, 582.  
 ARNAUDON. — Acide taiguïque. *Jahresb. der Chem.*, 264 (1858).  
 AUGER. — Chlorures d'acides bibasiques : acide  $\gamma$ -diphényloxybutyrique. *Ann. chim. et phys.* [6], XXII, 316.  
 BATTERSHALL. — Sur quelques nouveaux dérivés naphthaliques : acides oxynaphtoïques. *Soc. chim.*, XXII, 136.  
 BISTRZYSKI et KOSTANECKI. — Sur un nouvel isomère de l'euxanthone : ditolylcarbolactone. *Soc. chim.*, XLVI, 237.  
 BŒSLER. — Cumoine et anisoïne : acide cuminilique. *Soc. chim.*, XXVI, 581.  
 BOSSNECK. — Dérivés du cyanure  $\alpha$ -naphtoyle : acide  $\alpha$ -naphtoylformique. *Soc. chim.*, XXXIX, 491, 492 ; XL, 317.  
 BURKARD et SCHMITT. — Sur les acides naphtolecarboniques. *Soc. chim.*, XLIX, 303.  
 CLAUS et FEISH. — Sur l' $\alpha$ -naphtylméthylacétone : acide naphtylglyoxylique. *Soc. chim.*, XLVII, 217, 442.  
 COHEN et PECHMANN. — Combinaisons des phénols avec l'éther acétoacétique. *Soc. chim.*, XLVIII, 217, 221.

- EKSTRAND. — Dérivés d'oxydation du rétène: acide  $C^{22}H^{10}O^6$ . *Soc. chim.*, XXIV, 61.
- Recherches sur les acides naphthoïques. Acide oxy- $\alpha$ -naphthoïque et naphtolactone. *Soc. chim.*, XLVII, 224.
- ELLER. — Sur le naphtol: acide carbonaphtholique. *Soc. chim.*, XII, 311.
- ESSNER et GOSSIN. — Action du chlorure de benzoyle sur l'isoduroï, en présence du chlorure d'aluminium. *Soc. chim.*, XLII, 170.
- FILETI et PATERNO. — Sur le benzylphénol et l'acide benzyloxybenzoïque qui en dérive. *Soc. chim.*, XX, 463.
- FITTI et SCHLÖESSER. — Action de l'éther benzoylacétique sur l'acide succinique. *Soc. chim.*, I, 331.
- GABRIEL. — Sur le benzylidenphthalide: acide  $\beta$ -désoxybenzoïne-o-carbonique. *Soc. chim.*, XLVI, 114.
- GABRIEL et MICHAEL. — Action des agents déshydratants sur les anhydrides d'acides. *Soc. chim.*, XXXII, 93.
- GRAEBE. — Sur l'acide phénylsalicylique et l'oxyde de diphenylène-acétone. *Soc. chim.*, I, 570.
- GRESLY. — Réduction et condensation des homologues de l'acide benzoylebenzoïque. *Soc. chim.*, XLVII, 205.
- GUTERMANN et NIETZKY. — Sur la constitution des acides naphtolcarboniques. *Soc. chim.*, XLVIII, 569.
- IENA. — Sur l'acide benzylique. *Soc. chim.*, XIII, 63.
- IENA et LIMPRICHT. — Recherches sur la benzoïne: acide éthylbenzylique. *Soc. chim.*, XV, 117.
- KAUFFMANN. — Sur l'aldéhyde  $\beta$ -naphthoïque et l'acide oxynaphthoïque qui en dérive. *Soc. chim.*, XXXVIII, 330.
- Transformation de l'aldéhyde  $\beta$ -naphthoïque en anhydride et en acide naphtocoumarique. *Deuts. chem. Gesells.*, XVI, 686.
- LEUCKART et SCHMIDT. — Action du cyanate de phényle sur les phénols et leurs éthers. *Soc. chim.*, XLVI, 99.
- LIEBIG. — Acide benzylique. *Traité ch. organ.*, I, 270 (édit. française).
- MAZZARA et PATERNO. — Acide benzylcrésotique. *Deuts. chem. Gesells.*, XI, 2030.
- MÖLLER et STRECKER. — Examen chimique de l'acide vulpique. *Ann. chim. et phys.* [3], 486.
- NOURRISSON. — Sur l'acide anisolphthaloylique. *Soc. chim.*, XLVI, 203.
- OGLIALORO. — Sur la phénylcoumarine. *Gazz. chim. ital.*, IX, 428.
- PAAL. — Action du brométhylbenzoyle sur l'acétylacétate d'éthyle sodé. *Soc. chim.*, XLII, 541.
- Sur les dérivés de l'acétophénone-acétylacétate d'éthyle. *Soc. chim.*, XLIII, 626.
- PANEBIANCO. — Sur l'acide lapachique. *Gazz. chim. ital.*, X, 80.
- PATERNO. — Sur l'acide lapachique et ses dérivés. *Soc. chim.*, XI, 320.
- PECHMANN et WELSH. — Nouvelles coumarines. *Soc. chim.*, XLIV, 628.
- ROTHERING et ZINCKE. — Anhydride  $\beta$ -benzhydrylbenzoïque et acide  $\beta$ -benzylbenzoïque. *Soc. chim.*, XXVII, 36.
- SARDO. — Synthèse de l'acide phénylménilotique. *Soc. chim.*, XLI, 74.
- SCHAEFFER. — Sur les naphtols isomériques et leurs dérivés. *Soc. chim.*, XII, 313.
- SCHLÖESSER. — Sels des acides phénylthronique et phénovique. *Soc. chim.*, III, 101.
- SEMPF. — Sur le métabenzyltoluène, l'acide m-benzoylebenzoïque et leurs produits de réduction. *Soc. chim.*, XLII, 520.
- SPIEGEL. — Recherches sur l'acide vulpique. *Soc. chim.*, XXXVII, 223; XXXVIII, 570.
- Nitrile de l'acide dibenzylglycollique et acide dibenzylglycollique. *Soc. chim.*, XLV, 722.
- STEIN. — Sur la grœnhartine. *Zeits. f. Chem.*, 92 (1867).
- STUMPF. — Acides sulfonaphthoïques et acides oxynaphthoïques isomériques. *Soc. chim.*, XXX, 223.
- WOLFFENSTEIN. — Action du perchlorure de phosphore sur les acides oxynaphthoïques. *Soc. chim.*, XLVIII, 755; L, 322.
- ZININ. — Sur l'acide benzilique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXXI, 329.



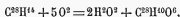
## CHAPITRE IX

ACIDES  $C^{2n}H^{2n-18}O^6$ .

## GÉNÉRALITÉS.

Les acides qui appartiennent à cette série sont tantôt des acides-acétones, tantôt des oxyacides, alcooliques ou phénoliques.

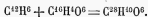
Les *acides acétoniques*, qui sont les plus importants, ont été obtenus par oxydation au moyen de carbures d'hydrogène ou d'acétones. C'est ainsi que l'acide benzoylbenzoïque peut être préparé avec le benzyltoluène,  $C^{28}H^{44}$  :



ou avec le phényltolylacétone :



Une autre méthode générale de préparation repose sur l'élégant procédé synthétique de Friedel et Crafts : on fait réagir le chlorure d'aluminium sur un mélange d'anhydride phtalique et d'un carbure benzinique ; c'est ainsi qu'avec la benzine on obtient encore l'acide o-benzoylbenzoïque :

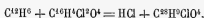


La réaction s'effectue aisément lorsqu'on mélange à peu près à parties égales les trois corps et qu'on chauffe au bain-marie pendant deux ou trois heures. Toutefois, lorsque l'hydrocarbure peut être obtenu facilement à l'état de pureté, comme c'est le cas de la benzine et du toluène, il est avantageux d'en employer un excès, par exemple 5 parties pour 1 partie de chlorure d'aluminium et 1 partie d'anhydride ; on obtient alors presque le rendement théorique. D'ailleurs, comme l'excès d'hydrocarbure peut être retrouvé après la réaction, la condensation phtalique peut être effectuée presque complètement, sans perte notable.

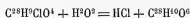
Le produit de la réaction est versé dans de l'eau en excès, par petites portions ; on porte à l'ébullition pour séparer le chlorure d'aluminium et une partie de l'acide phtalique en excès. L'acide organique, dissous dans l'ammoniaque, est précipité à l'ébullition par une solution étendue d'acide chlorhydrique ;

on le purifie par des cristallisations répétées dans des dissolvants convenablement choisis.

En remplaçant l'anhydride phtalique par un dérivé isophtalique, comme le chlorure isophtalique, on obtient le chlorure de l'acide m-benzoylbenzoïque :



lequel fournit à son tour l'acide correspondant :



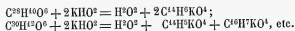
Les acides acétoniques, ainsi préparés, sont des corps incomplets : ils fixent aisément, sous l'influence du zinc et de l'acide chlorhydrique, une molécule d'hydrogène pour se convertir en acides-alcools :



La réduction est-elle plus énergique, on tombe sur des acides à quatre équivalents d'oxygène. C'est ce qui a lieu lorsqu'on attaque l'acide benzoylbenzoïque en solution ammoniacale par la limaille de zinc :



Fondus avec la potasse, ils se dédoublent et fournissent des acides à fonction simple, appartenant à la série  $C^{2n}H^{2n-8}O^4$ , comme les acides benzoïque et toluïque :



Les acides acétoniques, dérivés de l'acide phtalique, donnent au rouge, avec la limaille de zinc, de l'anthracène,  $C^{28}H^{10}$ , ou ses homologues; chauffés avec l'acide sulfurique, ils perdent de l'eau, fournissent de l'antraquinon ou ses homologues.

Les *oxyacides*, isomériques avec les acides précédents, sont également des acides incomplets. On les prépare comme les acides  $C^{2n}H^{2n-10}O^4$ , c'est-à-dire au moyen du procédé de synthèse de Perkin, en faisant réagir l'anhydride acétique sur les aldéhydes  $C^{2n}H^{2n-8}O^2$  et les sels des acides  $C^{2n}H^{2n-8}O^4$ .

## I

ACIDES  $C^{28}H^{10}O^6$ .

## I. — ACIDE ORTHO-BENZOYL-BENZOÏQUE.

Équiv...  $C^{28}H^{10}O^6 + H^2O^3$ .Atom...  $C^{14}H^{10}O^3 + H^2O = C^6H^5.CO.C^6H^4.CO^2H + H^2O$ .

FIG. 228.

SYN. — Acide  $\beta$ -benzoylbenzoïque.

Il prend naissance dans plusieurs réactions, notamment lorsqu'on oxyde par le mélange chromique les corps suivants: l'ortho-benzyltoluène,  $C^{28}H^{13}$  (Plascuda et Zincke); l'ortho-phényltolylacétone,  $C^{28}H^{12}O^2$  (Behr et Dorp); la  $\beta$ -dibenzylbenzine,  $C^{40}H^{18}$  (Zincke); le diphénylenphénylméthane,  $C^{28}H^{14}$  (Hemilian); le méthronol,  $C^{36}H^{20}$  (Erdman). Sa synthèse a été réalisée par Crafts et Friedel au moyen de l'anhydride phtalique et de la benzine, en présence du chlorure d'aluminium :



Pour le préparer d'après ce dernier procédé, on ajoute peu à peu 150 grammes de chlorure d'aluminium dans 1 litre de benzine contenant en dissolution 100 grammes d'anhydride phtalique, puis on termine l'opération comme il a été dit ci-dessus. On purifie l'acide par cristallisation dans le xylène. Le rendement est de 60 pour 100 du poids de l'anhydride employé (Pechmann).

L'acide o-benzoylbenzoïque cristallise dans l'eau chaude en longues et larges aiguilles, appartenant au système triclinique (Bodewig) et retenant une molécule d'eau de cristallisation. Il fond à 85-87 degrés (Plascuda), à 93-94 degrés (Hemilian); vers 100 degrés, il perd son eau de cristallisation et ne fond plus qu'à 127 degrés. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau que son isomère *para*. Il ne fournit avec l'acide nitrique que des dérivés nitrés résineux; mais il donne avec le chlore et le brome des produits de substitution bien définis.

Chauffé vers 180 degrés avec du perchlorure de phosphore, il se transforme en anthraquinon; avec l'acide sulfurique fumant, il donne à chaud un acide anthraquinonsulfoné (Liebermann). L'amalgame de sodium le convertit d'abord en acide benzhydrylbenzoïque,  $C^{28}H^{12}O^6$ , puis en acide benzylbenzoïque,  $C^{28}H^{12}O^4$ .

Il s'unit directement à la résorcine et au pyrogallol pour engendrer des phtaléines; enfin, chauffé avec les carbures benziniques, en présence du chlorure d'aluminium, il y a séparation d'eau et formation d'anhydrides :



Ses sels ont été étudiés par Plascuda.

Le sel de potassium cristallise en larges aiguilles, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le sel d'ammonium, qui est très soluble, cristallise en belles lamelles nacrées.

Le sel de baryum,  $C^{28}H^9BaO^6$ , est sous forme d'une masse vitreuse, amorphe, très soluble. Il se dépose dans l'alcool en mamelons confus.

Le sel de calcium,  $C^{28}H^9CaO^6$ , qui est amorphe, est encore plus soluble que le précédent dans l'eau et dans l'alcool. Il se prête bien à la séparation des acides  $\alpha$  et  $\beta$ .

Le sel de cuivre,  $2 C^{28}H^9CuO^6 + H^2O^2$ , est une poudre cristalline, soluble dans l'alcool, fondant dans l'eau bouillante.

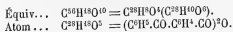
Le sel de zinc,  $C^{28}H^9ZnO^6 + H^2O^2$ , est un précipité floconneux, qui perd son eau de cristallisation au-dessus de 100 degrés et qui fond alors à 140 degrés.

Le sel d'argent,  $C^{28}H^9AgO^6$ , est soluble dans l'eau bouillante; par le refroidissement, il se dépose en petites aiguilles.

L'éther méthylique,  $C^2H^2(C^{28}H^{40}O^6)$ , cristallise en prismes qui fondent à 52 degrés.

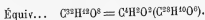
L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{28}H^{40}O^6)$ , qui fond à 58 degrés, est en beaux rhombédres, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

#### *Anhydride o-benzoylbenzoïque.*



Obtenu par Pechmann en chauffant le dérivé acétylé ci-dessous vers 200 degrés. Il cristallise dans l'alcool en prismes incolores, fusibles à 120 degrés.

#### *Anhydride acéto-benzoylbenzoïque.*



Lorsqu'on chauffe au bain-marie, pendant deux ou trois heures, un mélange formé de 1 partie d'acide benzoylbenzoïque avec 2 parties d'anhydride acétique, il se dépose, par le refroidissement, de beaux cristaux qui rappellent ceux du sel marin, et qu'on purifie dans l'alcool.

Cet anhydride mixte fond à 112 degrés. Il est insoluble dans les alcalis, qui le dédoublent, à l'ébullition, en acides acétique et benzoylbenzoïque. Chauffé à 200 degrés, il donne les acides anhydres correspondants (P.). Dissous dans la benzine et traité par le chlorure d'aluminium, il se transforme en diphénylphtalide,  $C^{40}H^{44}O^4$ , corps qui cristallise dans l'alcool en belles lamelles brillantes, fusibles à 115 degrés, et qui est susceptible de fournir de l'acide triphénylméthane-carbonique, fusible à 150 degrés.

*Acide chlorobenzoylbenzoïque.*

Équiv...  $C^{28}H^9ClO^6$ .

Atom...  $C^{44}H^9ClO^3 = C^6H^5.CO.C^6H^3Cl.CO^2H$ .

$(CO^2H : CO : Cl = 1 : 2 : 4 \text{ ou } 5)$ .

Rée l'a obtenu synthétiquement en chauffant à l'ébullition un mélange d'anhydride  $\alpha$ -chlorophtalique et de benzine, en présence des chlorures d'aluminium.

Il cristallise dans la benzine en aiguilles incolores, brillantes, appartenant au système clinorhombique, fondant à 170 degrés. Il se dissout à peine dans la ligroïne, un peu mieux dans le sulfure de carbone; il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique glacial.

*Acide dichlorobenzoylbenzoïque.*

Équiv...  $C^{28}H^8Cl^2O^6$ .

Atom...  $C^{44}H^8Cl^2O^3$ .

On ajoute peu à peu 55 parties de chlorure d'aluminium dans un mélange formé de 35 parties d'anhydride dichlorophtalique (fusible à 150 degrés) et 150 parties de benzine: après douze heures, on chauffe lentement à 70 degrés et on lave avec de l'eau. La solution benzinique étant évaporée, on sature le résidu par une lessive de soude, on évapore, on reprend par de l'alcool et on précipite par l'acide chlorhydrique (Royer).

Il cristallise dans l'alcool étendu en fines aiguilles, fusibles à 150 degrés. Il est peu stable et se résinifie facilement.

*Acide tétrachlorobenzoylbenzoïque.*

Équiv...  $C^{28}H^6Cl^4O^6$ .

Atom...  $C^{44}H^6Cl^4O^3$ .

Kircher l'a préparé synthétiquement en chauffant à l'ébullition, pendant quelques heures, 2 parties d'anhydride tétrachlorophtalique avec 10 à 12 parties de benzine et 2 parties de chlorure d'aluminium. On passe par le sel sodique, qu'on décompose par l'acide chlorhydrique.

Il cristallise en aiguilles blanches, fondant vers 200 degrés, à peine solubles dans l'eau et le chloroforme, très solubles dans la benzine bouillante, l'alcool, l'éther acétique. Il ne peut être sublimé sans décomposition. Fondu avec la soude, il donne de l'acide benzoïque.

Chauffé pendant cinq heures, à 140-150 degrés, avec une molécule de perchlorure de phosphore, il se convertit en tétrachloroanthraquinon. Réduit par la poudre de zinc en solution alcaline, il fournit des produits complexes qui n'ont pas été isolés. L'acide iodhydrique et le phosphore, vers 180 degrés, le ramènent à l'état d'acide tétrachlorobenzylbenzoïque ; et, vers 220-230 degrés, on n'obtient que du tétrachloranthracène. Avec l'acide sulfurique concentré, au bain-marie, il se fait un mélange de tétrachloranthraquinon et de chloranthraquinon-sulfoné. L'acide chlorhydrique est sans action, même à 200-220 degrés.

Le sel de sodium,  $C^{28}H^5NaCl^4O^6 + 4H^2O^3$ , est en lamelles brillantes. 100 parties d'eau à 20 degrés en prennent 1,7 (K.).

Le sel de potassium,  $C^{28}H^5KCl^4O^6 + 3Aq$ , est un peu plus soluble que le précédent.

Le sel de cuivre,  $C^{28}H^5CuCl^4O^6 + H^2O^3$ , s'obtient en précipitant une solution neutre de l'acide par le sulfate de cuivre. Il cristallise en lamelles d'un vert clair.

Avec une solution ammoniacale, il se fait un sel basique, qui se dépose en aiguilles bleues, ayant pour composition  $C^{28}H^5CuCl^4O^6 + CuO$ .

L'éther méthylique,  $C^2H^2(C^{28}H^6Cl^4O^6)$ , cristallise dans l'esprit de bois en aiguilles brillantes, fusibles à 92 degrés.

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{28}H^6Cl^4O^6)$ , fond à 90 degrés (K.).

#### Acide bromobenzoylbenzoïque.

Équiv...  $C^{28}H^5BrO^6$ .

Atom...  $C^{44}H^9BrO^3$ .

Obtenu par Pechmann en attaquant l'acide bromophtalique par la benzine et le chlorure d'aluminium.

Il cristallise dans l'alcool en prismes incolores, brillants, fusibles à 219-220 degrés. Il est insoluble dans l'eau et dans la ligroïne, peu soluble dans la benzine, facilement dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, le chloroforme et l'acétone. Comme l'acide benzoylbenzoïque, on peut le transformer en un dérivé quinonique, le bromanthraquinon, corps qui cristallise en aiguilles jaunes, sublimables, fusibles à 188 degrés.

Les eaux mères de cet acide bromé paraissent contenir un isomère qui n'a pas été isolé (P.).

## II. — ACIDE MÉTA-BENZOYLBENZOÏQUE

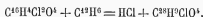
Équiv...  $C^{28}H^{10}O^6$ .Atom...  $C^{14}H^{10}O^3 = C^6H^5.CO.C^6H^4.CO^2H$ .

Il a été obtenu pour la première fois par Rotering, en 1875, en oxydant le m-benzyltoluène par le mélange chromique. Suivant Senff, l'oxydation est plus facile lorsqu'on prend pour point de départ le m-benzyltoluène bromé à 120-130 degrés. La méthode donne difficilement un produit pur et des cristallisations répétées ne suffisent pas pour avoir un point de fusion fixe. On n'y parvient qu'en transformant l'acide benzoylebenzoïque brut, au moyen de l'amalgame de sodium, en acide benzhydrylbenzoïque,  $C^{28}H^{12}O^6$ , qu'on purifie aisément et qu'on ramène ensuite à l'état d'acide métal-benzoylebenzoïque par le mélange chromique.

Il se forme encore dans les réactions suivantes :

1° Lorsqu'on chauffe à 180 degrés une molécule d'anhydride benzoïque avec deux molécules de chlorure de benzoyle et un peu de chlorure de zinc, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. On distille dans la vapeur d'eau pour chasser l'acide benzoïque et le résidu cristallise par le refroidissement (Döhner) ;

2° Lorsqu'on fait réagir la benzine sur le chlorure isophthalique, en présence du chlorure d'aluminium :



On verse dans l'eau le produit de la réaction, on décante et on lave ; puis on distille l'excès de benzine et on traite le résidu par la soude diluée : il reste de l'isophthalophénone, tandis que la dissolution alcaline renferme deux acides et une petite quantité de matière résineuse, qu'on élimine en passant deux ou trois fois par le sel d'ammonium. Le mélange des deux sels ammoniacaux étant évaporé, l'eau enlève l'isophthalate et laisse l'autre acide, qu'on purifie par cristallisation (Ador) ;

3° Lorsqu'on traite un mélange de chlorure de benzoyle et de benzoate d'éthyle par le chlorure de zinc (Senff).

L'acide métabenzoylebenzoïque cristallise dans l'acide acétique en aiguilles soyeuses, sublimables en lamelles fusibles à 161 degrés (Ador) ; il suffit de la présence d'une très petite quantité de l'isomère *para* pour abaisser le point de fusion à 140-144 degrés (Senff). Il se dissout fort peu dans l'eau froide, un peu mieux dans la benzine, très facilement dans l'alcool et dans l'éther ; il est beaucoup moins soluble que l'acide isophthalique, et sa solubilité dans l'eau est à peu près la même que celle de l'acide *para*. Chauffé au rouge avec de la chaux sodée, il donne de la benzine, tandis que la potasse fondante fournit de l'acide benzoïque.

Le sel de baryum,  $C^{28}H^9BaO^6 + 3Aq$ , est une poudre cristalline. Il cris-

tallise sous forme de feuillets avec une molécule d'eau (Ador), et sous forme de lamelles avec deux molécules (S.).

Le *sel de calcium*,  $C^{28}H^9CaO^6 + H^2O^2$ , est une poudre cristalline, assez soluble dans l'eau et dans l'alcool (Senff).

Le *sel d'argent*,  $C^{28}H^9AgO^6$ , est sous forme d'une poudre amorphe lorsqu'il est préparé par double décomposition. Il est très soluble dans l'ammoniaque, légèrement soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en paillettes incolores (Ador).

L'*éther méthylque*,  $C^2H^2(C^{28}H^{10}O^6)$ , cristallise en prismes brillants, qui fondent à 62 degrés. Il est très soluble dans l'alcool chaud et dans l'éther (Senff).

### III. — ACIDE PARA-BENZOYLBENZOÏQUE.

Équiv...  $C^{28}H^{10}O^6$ .

Atom...  $C^{14}H^{10}O^3 = C^6H^5.CO.C^6H^4.CO^2H$ .

SYN. — *Acide α-benzoylbenzoïque*.

Il a été découvert en 1871 par Zincke en oxydant le p-benzyltoluène au moyen du mélange chromique ou de l'acide azotique, d'une densité de 1,40.

On arrive au même résultat lorsqu'on remplace le carbure aromatique par le p-phényltolylacétone, l'α-dibenzylbenzine (Z.), ou le p-phénylbenzophénone,  $C^{38}H^{14}O^3$  (Goldschmiedt).

On fait bouillir pendant quarante-huit heures, au réfrigérant ascendant, un mélange formé de 10 parties de benzyltoluène brut, 60 parties de permanganate de potassium, 90 parties d'acide sulfurique et 270 parties d'eau. Le produit acide de la réaction est dissous dans l'ammoniaque, puis précipité par le chlorure de baryum, ce qui fournit un sel barytique, qu'on purifie par cristallisation et qu'on régénère à la manière ordinaire. L'isomère *ortho*, qui prend naissance dans ce cas, reste en dissolution.

L'acide p-benzoylbenzoïque se dépose dans l'eau chaude en lamelles qui appartiennent au système monoclinique (Rodewig). Il fond à 104 degrés et cristallise par le refroidissement (Zincke); chauffé plus fort, il donne un sublimé formé de larges aiguilles enchevêtrées, rappelant les cristaux de l'acide benzoïque. Il se dissout fort peu dans l'eau froide, un peu mieux dans l'eau chaude, la benzine et le chloroforme, davantage dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel d'ammonium*, qui est assez soluble, se dépose par concentration sous formes d'aiguilles volumineuses (P.).

Le *sel de potassium* est en fines aiguilles concentriques, moins solubles que celles du sel -β.

Le *sel de calcium*,  $C^{28}H^9CaO^6 + H^2O^2$ , cristallise en aiguilles; il est plus soluble que le suivant.

Le *sel de baryum*,  $C^{28}H^9BaO^6 + H^2O^2$ , est en aiguilles ou en lamelles peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool.



Le *sel barytique*,  $C^{28}H^9BaO^6 + Aq$ , se dépose par le refroidissement en aiguilles groupées en faisceaux, perdant leur eau de cristallisation à 150-160 degrés; les solutions sont-elles concentrées, on obtient pendant l'évaporation à chaud des lamelles anhydres, très peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool absolu.

Le *sel de cuivre* est un précipité cristallin, soluble dans l'eau bouillante.

Le *sel d'argent*,  $C^{28}H^9AgO^6$ , est un précipité blanc, pulvérulent. L'eau bouillante en dissout une quantité notable, qui se sépare par le refroidissement en petites aiguilles.

L'*ether méthylique*,  $C^3H^2(C^{28}H^{10}O^6)$ , est en lamelles satinées, peu solubles, fusibles à 107 degrés (P.).

L'*ether éthylique*,  $C^4H^4(C^{28}H^{10}O^6)$ , est en tablettes monocliniques, fusibles à 52 degrés (H.).

### Acides dinitrobenzoylbenzoïques.

Équiv...	$C^{28}H^8(AzO^4)^2O^6$ .
Atom ...	$C^{14}H^8(AzO^2)^2O^3$ .

#### 1° Acide- $\alpha$ .

L'acide p-benzoylbenzoïque se dissout dans l'acide nitrique fumant; en chauffant un peu, l'attaque a lieu, et il se fait des matières résineuses qui entravent la purification des produits nitrés; mais il n'en est pas ainsi avec le mélange nitro-sulfurique : il se forme un dérivé dinitré, facile à purifier.

Il cristallise dans l'eau en lamelles fines, brillantes, fusibles à 240 degrés, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique glacial.

Le *sel d'ammonium* cristallise en aiguilles brillantes.

Le *sel de baryum*,  $2C^{28}H^7Ba(AzO^4)^2O^6 + H^2O^2$ , est en petites aiguilles mamelonnées, peu solubles.

Le *sel de calcium*,  $C^{28}H^7Ca(AzO^4)^2O^6 + H^2O^2$ , qui est un peu plus soluble que le précédent, cristallise dans l'eau bouillante en lamelles blanches, qui ne se déshydratent qu'à 120 degrés.

Le *sel de zinc* est amorphe.

Le *sel de cuivre* est assez soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en belles aiguilles bleuâtres (P.).

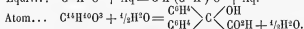
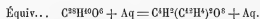
#### 2° Acide- $\beta$ .

Équiv...	$C^{28}H^8(AzO^4)^2O^6$ .
Atom ...	$C^6H^4(AzO^2).CO.C^6H^3(AzO^2).CO^2H$ .

L'acide benzoylbenzoïque et l'acétone correspondant se dédoublant par oxydation en acides benzoïque, carbonique et acétique, les dérivés nitrés doivent

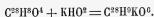
se comporter d'une manière analogue et fournir des acides nitrobenzoïques; c'est ce qui a lieu pour les acétones nitrés, mais moins facilement que pour le tolylphénylacétone. Le dinitro-p-tolylacétone en solution acétique, traité à l'ébullition par l'acide chromique, fournit, en effet, beaucoup d'acide p-nitrobenzoïque et une petite quantité d'acide benzoylbenzoïque dinitré. Ce dernier cristallise dans l'eau bouillante en lamelles soyeuses, et dans l'alcool en lamelles jaunâtres. Il fond à 211-212 degrés, bien au-dessous de son isomère- $\alpha$ . Plascuda et Zincke admettent que les deux groupes nitrés sont répartis symétriquement dans le dinitrobenzyltoluène et que celui du groupe ( $C^6H^5$ ) occupe la position *para*.

#### IV. — ACIDE DIPHÉNYLENGLYCOLLIQUE.



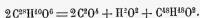
Graebe a vu que la potasse bouillante dissout le phénanthraquinon,  $C^{28}H^8O^4$ , en prenant une coloration verdâtre, puis brune; abandonnée au contact de l'air, cette solution étendue d'eau fournit la combinaison potassique du quinhydrone du phénanthrène; à chaud, le résidu donne du diphenyle.

Toutefois, dans certaines circonstances, on obtient un acide cristallisable qui a été signalé par Caro, et que Baeyer et Friedländer préparent de la manière suivante: on fait bouillir la solution alcaline concentrée, en renouvelant l'eau, jusqu'à ce que la plus grande partie soit dissoute, de manière à fournir un liquide brun; on étend d'eau, on précipite la solution filtrée par l'acide chlorhydrique et on fait cristalliser le résidu dans l'eau:



L'acide diphenylène-glycollique cristallise en lamelles blanches, brillantes, retenant un équivalent d'eau qu'ils perdent à 80 degrés; ils fondent alors à 161-162 degrés. Il est très peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré; la solution, incolore à froid, se colore à chaud en bleu-indigo, coloration qui disparaît par une affusion d'eau. Chauffé au delà de son point de fusion, il perd de l'eau et de l'acide carbonique, pour laisser un corps résineux, insoluble dans la soude, formé en grande partie par l'éther fluorénique de Barbier, ( $C^{24}H^9$ ) $^2O^2$ . Le même corps d'ailleurs se précipite par l'eau de la solution sulfurique bleue:



L'acide diphenylène-acétone donne le diphenylène-acétone lorsqu'on l'oxyde par l'acide chromique:



Chauffé à 140 degrés avec de l'acide iodhydrique concentré, en présence du phosphore rouge, il se transforme en acide diphénylénacétique,  $C^{28}H^{10}O^4$ ; avec le perchlorure d'antimoine, la décomposition est plus profonde : on observe la production de chlorure de Julin,  $C^{12}Cl^6$ , et de diphényle perchloré (Merz et Weith).

En hydrogénant le diphénylacétone, Barbier a obtenu l'alcool fluorénique,  $C^{26}H^{10}O^2$ . Le même corps prend naissance plus facilement lorsqu'on chauffe à 120 degrés le diphénylenglycollate de sodium : il se produit du carbonate de sodium et de l'alcool fluorénique, qui se sublime en fines aiguilles dès qu'on élève la température. Ce dédoublement est sensiblement quantitatif lorsqu'on chauffe à 160 degrés une solution du sel sodique avec un excès de soude (Friedländer).

Les sels alcalins sont très solubles dans l'eau ; les alcalino-terreux le sont moins, et les sels des métaux lourds sont des précipités insolubles.

*L'éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{28}H^{10}O^6)$ , obtenu en faisant passer le gaz chlorhydrique dans une solution chaude de l'acide, cristallise dans l'alcool en petits prismes durs, fusibles à 92 degrés (F.).

#### ACIDE DIBROMO-DIPHÉNYLÈNE-GLYCOLLIQUE.

Équiv...  $C^{28}H^8Br^2O^6$ .

Atom...  $C^{14}H^8Br^2O^3$ .

Obtenu par Friedländer en ajoutant peu à peu du brome dans de l'acide diphénylenglycollique en suspension dans de l'eau.

Il cristallise dans l'acide acétique en petites aiguilles, fusibles à 225 degrés, avec ramollissement préalable. Il est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'acide acétique. Le mélange chromique en sépare de l'acide carbonique, et le transforme en dibromo-diphénylacétone.

*L'éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{28}H^8Br^2O^6)$ , cristallise dans l'éther en petits prismes, fusibles à 150-151 degrés (F.).

#### V. — ACIDE MÉTHYL- $\alpha$ -NAPHTOFURFURANE-CARBONIQUE.

Équiv...  $C^{28}H^{10}O^6 = C^{28}H^7(C^3H^3)O^6$ .

Atom...  $C^{14}H^{10}O^3 = C^{10}H^6 \begin{matrix} \nearrow C.CH^3 \\ \searrow O.C.CO^2H. \end{matrix}$   
(O : C = 1 : 2).

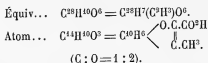
L'éther correspondant a été préparé par Hantzsch et Pfeiffer en faisant réagir l'éther chloracétylacétique sur l' $\alpha$ -naphhtolsodium. On suit le mode opératoire qui a servi à Hantzsch et Lang pour préparer des dérivés analogues dans la série de la naphthaline.

L'éther méthyl- $\alpha$ -naphtofurfurane-carbonique,  $C^4H^4(C^{28}H^{10}O^6)$ , est en cristaux fusibles à 108 degrés, facilement solubles dans l'éther et dans l'air chaud, peu solubles à froid dans l'alcool.

Saponifié avec une solution alcoolique de potasse, il donne l'acide correspondant, l'acide méthyl- $\alpha$ -furfurane-carbonique. C'est une poudre cristalline, formée de tables microscopiques, dont les dissolutions ne sont pas fluorescentes. Il fond à 243-245 degrés, en brunissant et en dégagant de l'acide carbonique; toutefois, lorsqu'on le chauffe lentement, il se sublime partiellement (H. et P.).

Les sels alcalins cristallisent en aiguilles; les autres sont amorphes, difficilement solubles.

## VI. — ACIDE MÉTHYL- $\beta$ -NAPHTOFURFURANE-CARBONIQUE.



Il se prépare comme le précédent au moyen du  $\beta$ -naphtolsodium.

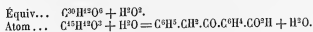
Il fond à 253-254 degrés et donne avec les bases des sels semblables à ceux de son isomère.

Le *méthyl- $\beta$ -naphto- $\alpha$ -furfurane*,  $C^{26}H^7(C^3H^3)O^3$ , obtenu en distillant son éther éthylique, fond à 59 degrés en se résinifiant, comme son isomère, qui fond à 34-35 degrés (H. et P.).

## II

### ACIDES $C^{30}H^{12}O^6$ .

#### I. — ACIDE $\alpha$ -ORTHO-DÉSOXYBENZOÏNE-CARBONIQUE.



Il a été préparé par Gabriel et Michael en dissolvant à chaud l'anhydride correspondant, le benzalphtalide, dans une lessive de potasse et précipitant la solution par un acide. Le précipité, d'abord huileux, se concrète peu à peu; on le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Sa dessiccation présente des difficultés, car les cristaux se liquéfient à demi lorsqu'on les place sous la cloche sulfurique ou lorsque la température de l'étuve atteint 30 degrés; il

convient d'opérer à basse température, en présence du chlorure de calcium. Il y a simplement fixation des éléments de l'eau :



Ce produit d'hydratation est un acide qui cristallise dans l'eau en longs prismes brillants, fusibles à 74-75 degrés, peu solubles dans l'alcool; le sel d'argent renfermant  $C^{30}H^{11}AgO^6$ , l'acide libre a pour formule :

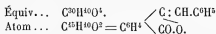


L'eau de cristallisation se dégage complètement vers 50 degrés en laissant une masse semi-fluide, qui ne se solidifie plus qu'à la longue.

Chauffé à 190 degrés avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, l'acide  $\alpha$ -o-désoxybenzoïne-carbonique est ramené à l'état d'acide o-dibenzyl-carbonique,  $C^{30}H^{14}O^4$ ; l'amalgame de sodium le change dans l'anhydride de l'acide  $C^{30}H^{14}O^6$ ; chauffé avec l'ammoniaque, il se convertit en phthalinido-benzyle,  $C^{30}H^{14}AzO^3$ .

Le sel d'argent,  $C^{30}H^{11}AgO^6$ , est un précipité blanc, formé de petits cristaux confus.

*Anhydride  $\alpha$ -o-désoxybenzoïne-carbonique.*



SYN. — *Acide benzylidenphthalide.* — *Benzalphthalide.*

Il résulte de la réaction de l'anhydride phtalique sur l'acide phénylacétique, en présence de l'acétate de sodium :



On chauffe dans une cornue un mélange à poids égaux d'anhydride et d'acide avec 1/5 de leur poids d'acétate de sodium sec; ce dernier sel n'est pas indispensable, mais sa présence facilite la réaction. Après deux heures de chauffe, pendant lesquelles il se dégage constamment de la masse fondue du gaz carbonique, on traite le résidu par l'eau bouillante, puis par de l'ammoniaque très étendue et bouillante. On dissout le résidu dans l'alcool chaud, on décolore par le noir lavé et on fait cristalliser. Il est bon de munir la cornue d'un tube abducteur chauffé, afin que l'eau qui se forme ne retombe pas sur la masse.

Cet anhydride, qui est un isomère du méthylantraquinon, et qu'on peut envisager comme le benzilidenphthalide ou benzilidène-phénylène-diacétone, se dépose sous forme de prismes volumineux, incolores, inodores, fondant à 98-99 degrés et se concrétant vers 75 degrés, appartenant au système monoclinique (Münzing). Il est insoluble dans l'eau chaude et dans l'ammoniaque

diluée, soluble à chaud dans l'ammoniaque concentrée et dans la potasse; il est peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool bouillant. Avec l'ammoniaque alcoolique, il y a d'abord formation d'acide désoxybenzoïne-carbonique, puis de benzylphthalimide. C'est un acide incomplet qui absorbe directement une molécule de brome ou de vapeur nitreuse. Les alcalis l'hydratent avec formation d'acide o-désoxybenzoïne-carbonique.

*Bromure de benzylidenphthalide.*

Équiv...  $C^{30}H^{40}Br^2O^4$ .

Atom...  $C^{15}H^{40}Br^2O^2 = C^6H^4 \begin{cases} CBr.CHBr.C^6H^5 \\ CO.O. \end{cases}$

Le benzylidenphthalide, résultant de la condensation de l'anhydride phthalique avec l'acide phénylacétique, représente comme le composé méthylénique un dérivé du phthalide, ainsi que le prouve l'action du brome. En effet, des solutions chloroformiques d'anhydride et de brome fournissent un produit d'addition qui cristallise en prismes fusibles à 145 degrés en se décomposant. Ce dérivé bromé se dissout lentement dans l'alcool bouillant, en perdant de l'acide bromhydrique, et la solution abandonne par concentration des cristaux brillants, fusibles à 149 degrés, renfermant  $C^{34}H^{15}BrO^6$ :



*Nitrobenzylidenphthalide.*

Équiv...  $C^{30}H^9AzO^8 = C^{30}H^9(AzO^4)O^4$ .

Atom...  $C^{15}H^9AzO^4 = C^6H^4 \begin{cases} C : C(AzO^2).C^6H^5 \\ CO.O. \end{cases}$

Lorsqu'on chauffe le dérivé dinitré suivant et qu'on dissout le produit brut dans l'acide acétique bouillant, puis qu'on ajoute de l'eau bouillante jusqu'à ce que la liqueur commence à se troubler légèrement, il se sépare par le refroidissement des lamelles jaunes, mononitrées, fusibles à 195 degrés. Ce corps se dissout dans la soude caustique en donnant le même sel sodique que le dérivé dinitré. Soumis à la distillation sèche, il se scinde en anhydride phthalique et cyanate de phényle (Gabriel).

*Dinitrobenzylidenphthalide.*

Équiv...  $C^{30}H^{10}Az^2O^8 = C^{30}H^{10}(AzO^4)^2O^4$ .

Atom...  $C^{15}H^{10}Az^2O^8 = C^6H^4 \begin{cases} C(AzO^2).CH(AzO^2).C^6H^5 \\ CO.O. \end{cases}$

Ce produit d'addition, qui correspond au bromure, se prépare en faisant passer un courant de gaz nitreux à travers une dissolution refroidie de

10 grammes de benzylidenphthalide dans 50 grammes de benzine. Le liquide vert-émeraude est-il évaporé à 30-40 degrés, il reste un résidu blanc qu'on purifie en le dissolvant dans l'acide acétique à une douce chaleur et en additionnant la liqueur d'eau jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler. Après un repos d'une heure ou deux, il se sépare des prismes rhombiques, fondant à 110-113 degrés en dégageant des gaz pour laisser finalement un liquide jaune et limpide à 120 degrés.

Traité par un alcali, ce dérivé dinitré se dissout en jaune; avec la soude, par une affusion d'un peu d'alcool, il se sépare un sel sodique qui a pour formule :



Il se forme en même temps du nitrite de sodium qui reste dans les eaux-mères alcooliques.

Le sel d'argent,  $\text{C}^{30}\text{H}^9\text{Az}^2\text{AgO}^{10}$ , est très instable.

Traité en solution aqueuse par l'acide acétique étendu, le sel sodique se décompose en acide phthalique et en *phénylnitrométhane*,  $\text{C}^2\text{H}^3(\text{C}^6\text{H}^5)\text{AzO}^4$ , huile jaunâtre, à odeur piquante, bouillant à 225-227 degrés, que le mélange d'étain et d'acide chlorydrique transforme en benzyltoluène.

## II. — ACIDE $\beta$ -O-DÉSOXYBENZOÏNE-CARBONIQUE.

Équiv...  $\text{C}^{30}\text{H}^{12}\text{O}^6$ .

Atom...  $\text{C}^{15}\text{H}^{12}\text{O}^3 = \text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H}.$

On traite par la potasse caustique bouillante l'isobenzylidenphthalide :



Il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, fusibles à 162-163 degrés. L'amalgame de sodium le réduit aisément et le transforme en un acide-alcool, l'*acide phénylcrésylcarbinol-o-carbonique*,  $\text{C}^{30}\text{H}^{14}\text{O}^6$ , fusible à 125-127 degrés. L'ammoniaque le change en isobenzalphthalimidine; l'hydroxylamine fournit le lactone de l'*acide- $\beta$ -benzylphénylacétoxime-carbonique*, qui cristallise en aiguilles rougeâtres, fusibles à 137-139 degrés.

Le sel d'argent,  $\text{C}^{30}\text{H}^{11}\text{AgO}^6$ , est un précipité blanc, pulvérulent (G.).

### *Isobenzalphthalide.*

Équiv...  $\text{C}^{30}\text{H}^{10}\text{O}^6$ .

Atom...  $\text{C}^{15}\text{H}^{10}\text{O}^3 = \text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CH} : \text{C}^6\text{H}^5. \\ \text{CO}.\text{O}. \end{cases}$

Cet anhydride de l'acide précédent a été obtenu par Gabriel en réduisant le nitrobenzylidenphthalide.

En ajoutant, par petites portions, un mélange de 10 parties de nitrobenzylidenphthalide et de 6 parties de phosphore amorphe à 40 parties d'acide iodhydrique chaud, il se manifeste une vive réaction; on fait bouillir ensuite pendant une heure, au réfrigérant ascendant; on laisse refroidir, on décante le liquide aqueux et on épuise le résidu par 15 parties d'alcool bouillant. Après filtration, il se dépose à l'évaporation des cristaux bruns, qu'on filtre à la trompe et qu'on lave à l'alcool étendu, jusqu'à ce que les eaux du lavage passent incolores. On achève la purification dans l'alcool étendu.

L'isobenzylidenphthalide cristallise dans l'alcool en aiguilles aplaties, fusibles à 90-91 degrés. Il est peu soluble dans la ligroïne, davantage dans l'alcool et la benzine. Vers 200 degrés, l'acide iodhydrique et le phosphore le transforment en acide dibenzyl-o-carbonique,  $C^{30}H^{14}O^4$  (G.).

### III. — ACIDE PARA-TOLUYL-O-BENZOÏQUE.

Équiv...  $C^{30}H^{12}O^6 + H^2O^2 = C^{16}H^4(C^{14}H^8)O^6$ .

Atom...  $C^{15}H^{12}O^3 = CH^3.C^6H^4.CO.C^6H^4.CO^2H + H^2O^2$ .

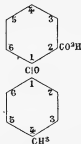
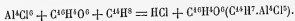
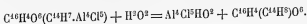


FIG. 229.

Lorsqu'on mélange 200 grammes de toluène avec 100 grammes d'anhydride et qu'on ajoute, par petites portions, 150 grammes de chlorure d'aluminium, la température s'élève et il se dégage l'acide chlorhydrique; au bout d'une heure ou deux, on chauffe afin de maintenir la masse liquide et l'opération est terminée lorsqu'il ne se dégage plus sensiblement de gaz chlorhydrique, même après une nouvelle addition de chlorure d'aluminium. D'après Friedel et Crafts, la réaction est la suivante :



En ajoutant de l'eau avec précaution au produit de la réaction, et en agitant chaque fois, car le dégagement de chaleur est considérable, le groupement hypothétique chloré se détruit avec formation d'oxychlorure d'aluminium qui reste dissous et du nouvel acide organique, qui reste d'abord dissous dans le toluène, mais qui se dépose en grande partie par le refroidissement en cristaux durs et jaunâtres :





Au lieu de les purifier par cristallisation dans l'eau bouillante, dans laquelle ils sont peu solubles, il est préférable de les dissoudre dans le toluène bouillant, véhicule qui les abandonne à l'état cristallisé par le refroidissement. Après deux cristallisations, on obtient un produit blanc, cristallin, à point de fusion constant. Avec les proportions ci-dessus, on recueille environ 100 grammes d'acide pur et une trentaine de grammes d'un produit jaune qui refuse de cristalliser dans le toluène, mais dont on peut encore retirer de l'acide pur en passant par le sel de baryum; il reste une matière résineuse qui n'a pas été examinée.

L'acide p-toluylo-benzoïque est très peu soluble dans l'eau, même à l'ébullition; par le refroidissement, la presque totalité de la portion dissoute se sépare sous forme d'un précipité laiteux, qui se transforme peu à peu en petits cristaux groupés en feuilles. Il est très soluble dans l'alcool chaud, l'éther, l'acétone; il se dissout bien dans la benzine bouillante, encore mieux dans le toluène bouillant, dont il se sépare en grande partie à froid. Dans un mélange d'alcool et de toluène, les cristaux transparents qui se déposent retiennent une molécule d'eau de cristallisation et fondent un peu au-dessus de 100 degrés en perdant de l'eau; en même temps, le point de fusion s'élève peu à peu et se fixe à 146 degrés. Il est alors anhydre et on l'obtient tel, sous forme d'aiguilles courtes assez épaisses, lorsqu'on effectue la cristallisation dans le toluène pur.

L'acide fond sous l'eau bouillante; il en est de même de beaucoup de ses sels. La plupart de ces derniers sont susceptibles de se déposer sous forme d'aiguilles microscopiques.

Les *sels de potassium* et de *sodium*, qui sont très solubles, cristallisent en aiguilles.

Fondu avec 5 à 6 parties de potasse, à une température un peu supérieure à 100 degrés, le sel sodique se dédouble entièrement en acides benzoïque et paratoluique, les deux acides pouvant être séparés par des sublimations ménagées et par des cristallisations dans l'eau.

Le *sel de calcium* est soluble et incristallisable.

Le *sel de baryum*,  $C^{20}H^{14}BaO^6 + 2H^2O^2$ , est peu soluble et cristallise en aiguilles.

Le *sel de cadmium*,  $C^{30}H^{14}CdO^6 + Aq$ , se dépose sous forme de prismes aciculaires, difficilement fusibles, fort peu solubles dans l'eau.

Le *sel de cuivre*,  $C^{15}H^{14}CuO^6 + 2H^2O^2$ , qui fond facilement sous l'eau, cristallise dans l'alcool en lamelles longues et étroites.

Le *sel de plomb* fond facilement. Il cristallise dans l'éther en longues aiguilles rayonnées.

Le *sel d'argent* est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il est en fines aiguilles, qui ne fondent pas sous l'eau (F. et C.).

L'*éther méthylique*,  $C^2H^2(C^{30}H^{12}O^6)$ , est en prismes courts, fusibles à 53 degrés, solubles dans l'alcool.

L'*éther éthylique*,  $C^4H^4(C^{30}H^{12}O^6)$ , est en lames minces, qui fondent à 68-69 degrés et qui distillent en se décomposant partiellement.

*Acide toluylldichlorobenzoïque.*Équiv...  $C^{30}H^{10}Cl^2O^6$ .Atom...  $C^{15}H^{10}C.^2O^3 = CH^3.C^6H^4.CO.C^6H^2Cl^2.CO^2H$ .

Préparé synthétiquement par Roger au moyen du toluène, du chlorure d'aluminium et de l'anhydride o-dichlorophtalique, fusible à 150 degrés.

Il cristallise en prismes fusibles à 156 degrés.

## IV. — ACIDE TOLUYLBENZOÏQUE.

Équiv...  $C^{30}H^{12}O^6 = C^{14}H^4(C^{16}H^8O^3)O^4$ .Atom...  $C^{15}H^{12}O^3 = CH^3.C^6H^4.CO.C^6H^4.CO^2H$ .

Il prend naissance, en même temps que le ditolylacétone et l'acide benzophénone-dicarbonique, lorsqu'on oxyde par le mélange chromique le ditolylméthane,  $C^{30}H^{16}$  (Weller) ou le ditolyléthane,  $C^{22}H^{18}$  (O. Fischer).

Il est sous forme gélatineuse lorsqu'on le précipite de ses sels par un acide, mais il est susceptible de cristalliser en fines aiguilles dans l'acétone ou dans l'esprit de bois. Il fond à 220 degrés (W. et F.), à 228 degrés (Ador et Crafts); il peut être sublimé. Il est peu soluble dans l'eau, même à chaud, assez soluble dans l'esprit de bois, l'alcool, l'acétone, beaucoup moins dans la benzine et le chloroforme.

Le sel de potassium,  $C^{30}H^{14}KO^6$ , cristallise en longues aiguilles. Il est moins soluble dans l'eau que le sel correspondant de l'acide benzophénone-dicarbonique, ce qui permet de séparer les deux acides.

Le sel d'argent est un précipité blanc qui a pour formule  $C^{30}H^{14}AgO^6$  (A. et C.).

## V. — ACIDE PHÉNYL-ORTHO-COUMARIQUE.

Équiv...  $C^{30}H^{12}O^6 = C^{18}H^7(C^{12}H^5)O^6$ .Atom...  $C^{15}H^{12}O^3 = OH.C^6H^4:CH:C(C^6H^5).CO^2H$ .

L'anhydride de cet acide se forme, en même temps que le dérivé acétylé, lorsqu'on chauffe l'aldéhyde salicylique avec de l'anhydride acétique et du phénylacétate de soude (Ogialoro).

Cet anhydride ou *phénylcoumarine*,  $C^{30}H^{10}O^4$ , cristallise dans l'alcool en prismes qui fondent à 139-140 degrés. L'amalgame de sodium le change en acide phénylmélotique,  $C^{30}H^{14}O^6$ .

*Acide acétyl-o-coumarique.*Équiv...  $C^{34}H^{14}O^8 = C^4H^2O^3(C^{30}H^{12}O^6)$ .Atom...  $C^{47}H^{14}O^8 = C^2H^3O^4.C^6H^4.CH : C(C^6H^5).CO^2H$ .

L'eau bouillante l'abandonne par le refroidissement en très fines aiguilles, qui se ramollissent entre 170 et 180 degrés, en donnant la phénylcoumarine. Il est très peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et l'éther.

Le sel d'argent,  $C^{34}H^{13}AgO^8$ , cristallise dans l'eau en fines aiguilles.

## VI. — ACIDE PARA-OXYPHÉNYLCINNAMIQUE.

Équiv...  $C^{30}H^{12}O^6 = C^{18}H^7(C^{12}H^5)O^6$ .Atom...  $C^{15}H^{12}O^3 = OH.Cl^6H^4.CH : C(C^6H^5).CO^2H$ .

L'éther méthylique correspondant, acide p-méthoxyphénylcinnamique,  $C^2H^3(C^{30}H^{12}O^6)$ , en atomes :



a été préparé synthétiquement par Ogialoro en faisant réagir l'anhydride acétique sur un mélange d'aldéhyde anisique et de phénylacétate de sodium. Il cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 188-189 degrés; à une température plus élevée, il se dédouble en gaz carbonique et en méthoxylstibène,  $C^{30}H^{14}O^2$ ; l'eau de baryte détermine à l'ébullition un dédoublement analogue. Il est peu soluble dans l'eau, davantage dans l'éther.

## VII. — ACIDE DE BERNTHSEN ET BENDER.

Équiv...  $C^{30}H^{12}O^6$ .Atom...  $C^{15}H^{12}O^3$ .

En traitant la brométhylbenzine,  $C^{10}H^9Br$ , par la benzine et la poudre de zinc, on obtient une huile fluorescente dont on peut isoler du diphenyléthane et qui paraît cependant contenir un carbure de la formule  $C^{22}H^{10}$ . A la distillation, on sépare le produit en deux portions, l'une passant à 240-270 degrés, l'autre à 287-295 degrés. Toutes deux fournissent par oxydation un même acide acétonique de la formule  $C^{30}H^{12}O^6$ . Cet acide, qui fond à 184-186 degrés, cristallise dans l'alcool étendu en longues lames incolores et irisées. Il ne se forme pas trace d'acide benzoïque ou de benzophénone dans cette oxydation (B. et B.).

## III

ACIDES  $C^{32}H^{14}O^6$ .

## I. — ACIDE ORTHO-XYLOLPHTALOYLIQUE.

Équiv...  $C^{32}H^{14}O^6 + H^2O^2$ .Atom...  $C^{16}H^{11}O^3 + H^2O = (CH^3)^2.C^6H^3.CO.C^6H^4.CO^2H + H^2O$ .

FIG. 230.

Fr. Meyer a préparé synthétiquement les acides *ortho*, *méta* et *para* qui prennent naissance lorsqu'on fait réagir l'anhydride phtalique sur les xylènes, le méstiylène ou le pseudocumène, en présence du chlorure d'aluminium, selon la méthode de Friedel et Crafts.

Pour préparer l'acide *ortho*, on dissout à chaud 1 partie d'anhydride phtalique dans 3 parties d'orthoxylène, on ajoute peu à peu au mélange 1,5 partie de chlorure d'aluminium, et on chauffe encore pendant quelque temps au bain-marie. L'addition d'un acide détermine la précipitation d'une huile épaisse qui se solidifie peu à peu.

L'acide o-xylophthaloylique cristallise dans l'eau en prismes microscopiques; dans l'alcool, en tables pointues. Il fond assez facilement dans l'eau chaude; il s'y dissout pour se déposer avec une molécule d'eau qui ne se perd qu'au voisinage de 140 degrés; l'acide anhydre fond alors à 161°,5.

Fondu avec de la potasse caustique, il se dédouble en acide benzoïque et en acide p-xylique, fusible à 161 degrés.

## II. — ACIDE MÉTAXYLOLPHTALOYLIQUE.

Équiv...  $C^{32}H^{14}O^6$ .Atom...  $C^{16}H^{11}O^3 = (CH^3)^2.C^6H^3.CO.C^6H^4.CO^2H$ .

FIG. 231.

Il se prépare comme le précédent, au moyen du m-xylène et de l'anhydride phtalique. Il fond sous l'eau chaude, dans laquelle il est fort peu soluble.

Lorsqu'on traite une solution alcoolique de l'un de ses sels par un acide, il se précipite sous forme d'aiguilles. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique, dernier véhicule qui l'abandonne en aiguilles réunies en faisceaux.

Fondu avec la potasse caustique, il donne de l'acide benzoïque et l'acide xylique, fusible à 126 degrés.

### III. — ACIDE PARA-XYLOLPHITALOYLIQUE.

Équiv...  $C^{32}H^{14}O^6$ .

Atom...  $C^{16}H^{14}O^3 = (CH^3)^2.C^6H^3.CO.C^6H^4.CO^2H$ .

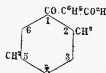


FIG. 232.

Se prépare synthétiquement au moyen du p-xylène, de l'anhydride phthalique et du chlorure d'aluminium. Il est précipité de ses solutions alcalines sous forme de flocons visqueux, qui se transforment en masses vitreuses par la dessiccation.

Fondu avec la potasse caustique, il donne de l'acide benzoïque et l'acide isoxylique de Jacobsen.

### IV. — ACIDE B-BENZOYLHYDROCINNAMIQUE.

Équiv...  $C^{32}H^{14}O^6$ .

Atom...  $C^{16}H^{14}O^3 = C^6H^5.CH(CO.C^6H^5).CH^2.CO^2H$ .

Suivant les conditions dans lesquelles on opère, on obtient trois produits différents lorsqu'on fait réagir l'acétone sur le benzile, en présence de la potasse caustique.

Agite-t-on jusqu'à dissolution 100 grammes d'acétone, 150 grammes de benzile et 1 centimètre cube de lessive concentrée de potasse, et ensuite, peu à peu, 25 à 30 centimètres cubes, il se forme après douze heures un gâteau cristallin, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool; c'est le déhydracétone-benzile de Japp et Miller. Oxydé par l'acide chromique, en solution acétique, il fournit un acide fusible à 152 degrés, auquel Japp et Miller donnent le nom d'acide  $\beta$ -benzoylhydrocinnamique, bien qu'il ne donne ni lactone, ni dérivé avec l'hydroxylamine. Il est à peine soluble dans l'eau chaude et dans la benzine froide, très soluble à chaud dans la benzine. L'amalgame de sodium est sans action sur lui.

Le sel de baryum,  $C^{32}H^{13}BaO^6 + H^2O^2$ , cristallise en prismes aplatis, peu solubles dans l'eau, même à chaud.

## V. — ACIDE ORTHO-BENZOYLMÉSITYLÉNIQUE.

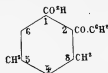
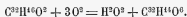
Équiv...  $C^{32}H^{44}O^3 = C^{18}H^9(C^{14}H^5O^2)O^4$ .Atom...  $C^{16}H^{22}O^3 = C^6H^5.CO.C^6H^2(CH^3)^2.CO^2H$ .

FIG. 233.

SYN. — *Acide-β*.

L'oxydation ménagée du benzoylmésitylène,  $C^{32}H^{46}O^3$ , par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, donne naissance à deux produits principaux : les acides *ortho* et *para*-benzoylmésityléniques, qui se forment d'après l'équation suivante :



Pour effectuer cette oxydation, il convient d'employer les quantités suivantes :

Benzoylmésitylène.....	10 grammes.
Bichromate de potassium.....	13 —
Acide sulfurique.....	15 centimètres cubes.
Eau distillée.....	70 grammes.

On place ce mélange dans un ballon surmonté d'un long tube et on chauffe modérément, jusqu'à ce que le mélange passe du rouge au vert, ce qui exige une trentaine d'heures. L'acétone, qui forme d'abord une couche huileuse, s'épaissit peu à peu et se transforme en une masse verte, pâteuse, qu'on sépare aisément et qu'on lave à l'eau froide pour enlever la solution chromique qui l'imprègne. En la traitant à chaud par une lessive de potasse, il se sépare bientôt un liquide huileux, qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline, constituée par l'acétone qui n'est pas entré en réaction. On filtre la solution alcaline, on y ajoute de l'acide sulfurique en excès, et on recueille un précipité blanc jaunâtre, qui se rassemble sous forme de grumeaux.

Ce précipité, à peine soluble dans l'eau chaude, est aisément soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, l'acide acétique; mais ces dissolvants n'abandonnent à l'évaporation qu'une masse épaisse, sans apparence cristalline. On fait bouillir ce produit brut avec de l'eau et on ajoute peu à peu de l'hydrocarbonate de magnésie jusqu'à dissolution complète; par le refroidissement, la liqueur filtrée abandonne des paillettes blanches, brillantes, constituant le sel de l'acide *para*. L'eau mère ne donne,

par concentration au bain-marie, qu'un liquide sirupeux, qu'on étend d'eau et qu'on précipite par l'acide sulfurique étendu. Il se fait un dépôt résineux, mou, incolore, qui devient tout à fait solide; on le réduit en poudre, on le lave à l'eau bouillante pour enlever l'acide benzoïque et une partie des acides bibasiques formés dans la réaction. Le résidu, séché à 100 degrés, est alors épuisé par la benzine bouillante, qui laisse de côté les acides bibasiques. Par le refroidissement, il se dépose de fines aiguilles blanches, constituant l'acide- $\beta$ . On achève la purification par une ou deux cristallisations dans l'alcool (Louise).

L'acide *o*-benzoylmésitylénique est en cristaux incolores, transparents, qui s'effleurissent rapidement et deviennent opaques à l'air, circonstance qui les différencie nettement des cristaux de l'acide- $\alpha$ , lesquels conservent leur transparence.

Il est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, à laquelle il communique une réaction légèrement acide au papier de tournesol; les dissolvants usuels, alcool, éther, chloroforme, etc., l'abandonnent à l'état cristallisé. Il fond à 185 degrés sans décomposition et peut être chauffé à une température assez élevée sans s'altérer sensiblement. Il donne avec le perchlorure de phosphore du *p*-diméthylantraquinon, fusible à 157-158 degrés.

Il se combine facilement aux bases pour former des sels qui ont peu de tendance à la cristallisation; la plupart constituent des poudres amorphes ou des masses gommeuses.

Le sel de *potassium*,  $C^{32}H^{13}KO^6$ , se prépare en saturant une solution de l'acide libre par la potasse. A l'évaporation, on obtient un liquide épais qui présente, après un certain temps, des centres de cristallisation, d'où partent des aiguilles blanches, soyeuses, accolées les unes aux autres.

Le sel d'*ammonium*,  $C^{32}H^{13}(AzH^4)O^6$ , qui s'obtient en saturant l'acide par l'ammoniaque aqueuse, est une masse cristalline, incolore, transparente, s'effleurissant peu à peu en perdant de l'ammoniaque, abandonnant cette dernière lorsqu'on chauffe légèrement.

Le sel de *baryum*,  $C^{32}H^{13}BaO^6$ , préparé à l'aide du sel précédent et du chlorure de baryum, se précipite sous forme de gouttelettes huileuses, qui se rassemblent bientôt pour constituer une masse gommeuse et transparente.

Le sel de *magnésium* est remarquable par sa grande solubilité dans l'eau, alors que celui de l'isomère- $\alpha$  est au contraire peu soluble, propriété mise à profit par Louise pour séparer les deux acides  $\alpha$  et  $\beta$ . Il se prépare en faisant bouillir l'acide libre, en suspension dans l'eau, avec de la magnésie blanche. Lorsque l'acide a disparu, on filtre, et ce n'est qu'après une évaporation complète que le sel apparaît sous forme d'une masse sirupeuse.

Le sel de *zinc*,  $C^{32}H^{13}ZnO^6$ , préparé par double décomposition au moyen d'un sel alcalin et du sulfate de zinc, est un précipité blanc, volumineux, peu soluble dans l'eau froide; il se ramollit dans l'eau bouillante, et celle-ci abandonne par le refroidissement quelques cristaux prismatiques; il est insoluble dans l'alcool.

Le sel de *cuivre*,  $C^{32}H^{13}CuO^6$ , préparé par double décomposition, est

sous forme d'un précipité bleuâtre, amorphe, pulvérulent, insoluble à froid et à chaud dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel d'argent*,  $C^{32}H^{14}AgO^6$ , se forme lorsqu'on traite par le nitrate d'argent une solution acide exactement saturée par l'ammoniaque. C'est un précipité blanc, pulvérulent, peu altérable à la lumière. Avec des liqueurs tièdes, il se dépose une poussière cristalline (L.).

## VI. — ACIDE PARA-BENZOYLMÉSITYLÉNIQUE.

Équiv...  $C^{32}H^{14}O^6 = C^{18}H^9(C^{14}H^5O^2)O^4$ .

Atom...  $C^{16}H^{14}O^3 = C^6H^5.CO.C^6H^2(C^2H^3)^2.CO^2H$ .



FIG. 234.

SYN. — *Acide-α*.

On a vu plus haut son mode de formation par l'oxydation ménagée du benzoylmesitylène ; il accompagne l'acide *ortho*, et on observe la formation de produits secondaires provenant d'une oxydation plus complète, comme les acides acétique, benzoïque, benzoyl-uvitique.

On l'isole en passant par le sel de magnésium, qui est fort peu soluble dans l'eau, même à chaud, lorsqu'il est séparé de l'isomère-β. Il est, par contre, très soluble dans l'alcool faible, véhicule qui l'abandonne par concentration sous forme de petites écailles nacrées. Les cristaux essorés sont mis en suspension dans l'eau ; en ajoutant de l'acide sulfurique étendu, il se forme de petits grumeaux blancs qu'on lave à l'eau froide et qu'on fait cristalliser dans l'alcool (L.).

L'acide p-benzoylmesitylénique cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 160 degrés ; au-dessus de cette température, il entre en ébullition, noircit et se décompose complètement. Il est à peine soluble à froid ; l'eau bouillante le dissout assez pour rougir le papier bleu de tournesol, mais la presque totalité se dépose par le refroidissement sous forme de fines aiguilles. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acétone, l'acide acétique. Il n'est pas attaqué, comme son isomère, par le perchlorure de phosphore.

Il s'unit facilement aux bases pour former des sels, dont plusieurs sont bien cristallisés.

Le *sel de potassium*,  $C^{32}H^{14}KO^6$ , se prépare en saturant exactement par la potasse l'acide mis en suspension dans l'eau chaude ; à l'évaporation, la solu-



tion abandonne des concrétions blanches, mamelonnées, à texture soyeuse, non déliquescentes.

Le *sel sodique*, préparé de la même manière, présente les mêmes caractères.

Le *sel de lithium*, obtenu avec le carbonate de lithium, est sous forme de petits cristaux nettement définis.

Le *sel d'ammonium* est en petits cristaux minces, brillants. Il s'effleurit facilement, en perdant de l'ammoniaque, sous la cloche sulfurique, ou même spontanément à l'air; sa dissolution s'altère à l'ébullition et se trouble, par suite de la mise en liberté de l'acide.

Le *sel de baryum*,  $C^{32}H^{14}BaO^6 + H^2O^2$ , se prépare par double décomposition au moyen d'un sel alcalin et du chlorure de baryum. En opérant à froid, on obtient un précipité amorphe, que l'eau bouillante abandonne en petits cristaux hydratés. Fait-on le mélange à chaud, avec des liqueurs très étendues, il se dépose peu à peu de longues aiguilles peu solubles à froid et à peine solubles dans l'alcool.

Le *sel de calcium*,  $C^{32}H^{14}CaO^6$ , se prépare avec un sel alcalin et du chlorure de calcium. A froid, il se fait un précipité blanc, amorphe; à chaud, et avec des liqueurs très étendues, il se dépose de longs filaments blancs, brillants comme de la soie. Ce sel est facilement soluble dans l'alcool, qui l'abandonne en petites aiguilles.

Le *sel de strontium*,  $C^{32}H^{14}SrO^6$ , est analogue aux deux précédents; une solution aqueuse fournit de petites aiguilles blanches, peu solubles, se réunissant en barbe de plume.

Le *sel de magnésium*,  $C^{32}H^{14}MgO^6 + 3H^2O^2$ , se dissout à peine dans l'eau froide, un peu mieux dans l'eau bouillante et surtout dans l'alcool. Il ne s'effleurit pas à l'air; mais, lorsqu'on le chauffe, il devient opaque et ne perd complètement son eau de cristallisation qu'à 180 degrés.

Le *sel de cuivre*, obtenu en traitant un sel alcalin par le sulfate de cuivre, est une poudre bleuâtre, qui se transforme avec le temps en cristaux microscopiques d'une couleur plus vive. Il se dissout fort peu dans l'eau, un peu mieux dans l'alcool.

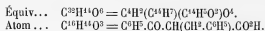
Le *sel de cobalt*,  $C^{32}H^{14}CoO^6 + Aq$ , préparé par double décomposition, est un précipité volumineux, violacé, qui se transforme rapidement en petites paillettes roses, couleur fleur de pêcher. Il est beaucoup moins soluble dans l'eau que dans l'alcool, dernier véhicule qui l'abandonne en jolis filaments soyeux. Il retient de l'eau de cristallisation, qu'il perd à chaud en devenant bleu; au contact de l'air, il reprend sa couleur primitive.

Le *sel de fer* est amorphe, rouge, très peu soluble dans l'eau.

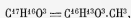
Le *sel de plomb* est un précipité blanc, amorphe, peu soluble dans l'eau, même à chaud.

Le *sel d'argent*,  $C^{32}H^{14}AgO^6$ , s'obtient lorsqu'on traite une solution de sel d'ammonium, aussi neutre que possible, par le nitrate d'argent. C'est un précipité blanc, caillibotté comme le chlorure d'argent, résistant assez bien à l'action de la lumière. Il est à peine soluble à froid; l'eau bouillante en prend une petite quantité, qui se sépare par le refroidissement sous forme d'aiguilles incolores.

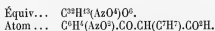
## VII. — ACIDE BENZYL-BENZOYLACÉTIQUE.



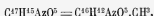
L'éther méthylque,  $C^4H^4(C^{32}H^{14}O^6)$ , en atomes :



a été formé synthétiquement par Perkin et Calman en faisant réagir le chlorure de benzyle sur le dérivé sodique de l'éther méthylbenzoylacétique. Il bout à 250-255 degrés sous la pression de 50 millimètres.

*Acide benzyl-p-nitrobenzoylacétique.*

L'éther méthylque,  $C^4H^4[C^{32}H^{13}(AzO^4)O^6]$ , en atomes :

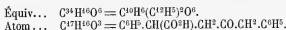


a été préparé par Bellenot et Perkin au moyen du chlorure de benzyle et de la combinaison sodique de l'éther p-nitrobenzoylacétique; on chauffe à 150 degrés, en présence d'un peu d'alcool absolu. Cet éther cristallise dans l'alcool dilué en tables fusibles à 57 degrés.

## IV

ACIDES  $C^{31}H^{16}O^6$ .

## I. — ACIDE HYDROCORNICULARIQUE.



SYN. — *Acide diphényloxyangélique.*

On le prépare en faisant bouillir une solution ammoniacale d'acide pulvique avec de la poudre de zinc :



Lorsque la réduction est complète et que la décoloration est faite, alors que la solution ne jaunit plus par l'acide chlorhydrique, on ajoute ce dernier et on

sépare divers produits par précipitation fractionnée. Les premières portions renferment un acide en partie combiné au zinc, auquel Spiegel a donné le nom d'acide hydrocornicularique; on se débarrasse du zinc par l'acide chlorhydrique et on purifie l'acide par cristallisation dans l'alcool. On obtient le même corps en réduisant l'acide cornicularique par la limaille de zinc, en solution alcaline :



L'acide hydrocornicularique cristallise dans l'alcool en aiguilles, et dans l'eau bouillante en prismes minces et très longs. Il est insoluble dans la ligroïne, fort peu dans l'eau bouillante et dans le sulfure de carbone, facilement dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique. Il fond à 134 degrés. Chauffé avec de l'eau, il se convertit partiellement en anhydride.

Chauffé avec une lessive alcaline, il se dédouble en toluène et en acide phénylsuccinique,  $\text{C}^8\text{H}^5(\text{C}^{13}\text{H}^5)\text{O}^8$ ; chauffé au rouge avec de la chaux, il se dédouble en gaz carbonique et diphénylméthyléthylacétone,  $\text{C}^{32}\text{H}^{16}\text{O}^3$ . C'est un acide incomplet, qui absorbe directement le brome et que l'amalgame de sodium convertit en acide tétrahydrocornicularique,  $\text{C}^{34}\text{H}^{18}\text{O}^6$ .

D'après l'ensemble de ses réactions, l'acide hydrocornicularique doit être considéré comme un acide non saturé, l'acide diphényloxyangélique, l'acide tétrahydrocornicularique étant un acide diphényloxyvalérianique.

Les *sels alcalins* et *alcalino-terreux* se déposent sous forme de vernis.

Le *sel de plomb* est un précipité blanc, amorphe.

Le *sel d'argent*,  $\text{C}^{34}\text{H}^{15}\text{AgO}^6$ , est une poudre blanche, amorphe (S.).

L'*ether méthylique*,  $\text{C}^2\text{H}^2(\text{C}^{34}\text{H}^{16}\text{O}^6)$ , qu'on peut préparer au moyen du sel précédent et de l'iodure de méthyle, s'obtient directement en réduisant l'acide vulpique, en solution ammoniacale faible, par la poudre de zinc :



Il cristallise dans l'alcool en prismes clinorhombiques, incolores, fusibles à 67-68 degrés, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

#### *Anhydride hydrocornicularique.*

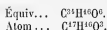
Équiv...  $\text{C}^{34}\text{H}^{14}\text{O}^4$ .

Atom...  $\text{C}^{17}\text{H}^{14}\text{O}^2$ .

Il prend naissance lorsqu'on chauffe l'acide hydrocornicularique à 200 degrés, ou lorsqu'on fait bouillir ce dernier avec de l'anhydride acétique.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 116-117 degrés. Il est insoluble dans les alcalis, peu soluble dans la ligroïne, soluble dans les dissolvants usuels, éther, alcool, chloroforme, etc.; bouilli avec de l'alcool et une lessive alcaline, il reproduit son générateur.

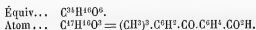
## II. — ACIDE ISOHYDROCORNICULARIQUE.



Il se rencontre, en petite quantité, parmi les produits de réduction de l'acide pulvique au moyen de la limaille de zinc et de l'ammoniaque.

L'anhydride isohydrocornicularique, ou lactone isodéhydrocornicularique,  $\text{C}^{34}\text{H}^{44}\text{O}^4$ , cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, jaunissant à la lumière, fusibles à 102-105 degrés (Spiegel).

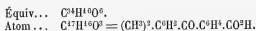
## III. — ACIDE PSEUDOCUMOLPHTALOYLIQUE.



Préparé synthétiquement par F. Meyer au moyen du pseudocumol et de l'anhydride phtalique, en présence du chlorure d'aluminium, d'après la méthode de Friedel et Crafts.

Il fond à 146°,5.

## IV. — ACIDE MÉSITYLENPHTALOYLIQUE.

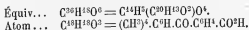


Obtenu synthétiquement par F. Meyer et Gresly en faisant réagir le mésitylène sur l'anhydride phtalique, en présence du chlorure d'aluminium. On le précipite de ses sels sous forme de flocons à peine solubles dans l'eau. Il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, et dans l'acide acétique en cristaux rhomboïdaux, fusibles à 212°-212°,5.

## V

ACIDES  $\text{C}^{36}\text{H}^{48}\text{O}^6$ .

## I. — ACIDE DUROYLBENZOÏQUE.



Il a été préparé synthétiquement par Friedel et Crafts au moyen du durol et de l'anhydride phtalique, en présence du chlorure d'aluminium. On suit la

même marche que pour l'acide p-toluyl-o-benzoïque et on achève la purification par des cristallisations fractionnées du sel de baryum.

Il cristallise dans l'alcool et la benzine en lamelles assez grandes, fusibles vers 265-268 degrés; des traces d'impuretés suffisent pour abaisser notablement ce point de fusion; précipité par l'acide chlorhydrique de son sel de sodium, puis cristallisé plusieurs fois dans l'alcool, il fond à 255-258 degrés, mais pas nettement (F. et C.). Son meilleur dissolvant pour l'obtenir bien cristallisé est l'acide acétique glacial.

Il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, la benzine, le toluène. Il ne fond pas sous l'eau; mais le sel de baryum et beaucoup d'autres fondent lorsqu'on les chauffe avec une quantité d'eau moindre que celle qui est nécessaire pour les dissoudre.

Fondu avec la potasse caustique, il se scinde en gaz carbonique, durol et acide benzoïque.

Le sel de potassium cristallise en aiguilles microscopiques, facilement solubles dans l'eau froide.

Le sel sodique est peu soluble dans l'alcool, véhicule qui l'abandonne en petites lamelles très minces.

Le sel d'ammonium cristallise en aiguilles.

Le sel de baryum,  $2\text{C}^{36}\text{H}^{17}\text{BaO}^6 + \text{H}^3\text{O}^2$ , se prépare en précipitant l'un des sels précédents par le chlorure de baryum. Il est peu soluble dans l'eau, dans laquelle il se dépose en fines aiguilles groupées en faisceaux; il se dissout mieux dans l'alcool.

Le sel de calcium,  $2\text{C}^{36}\text{H}^{17}\text{CaO}^6 + \text{H}^3\text{O}^3$ , est difficilement soluble dans l'eau: il s'en sépare en aiguilles retenant un équivalent d'eau.

Les sels de plomb, de cuivre et d'argent sont insolubles dans l'eau; celui de cuivre est vert. Ils ne fondent pas sous l'eau.

## II. — ACIDE DIBENZYLACÉTYLACÉTIQUE.

Équiv...  $\text{C}^{36}\text{H}^{18}\text{O}^6 = \text{C}^8\text{H}^4(\text{C}^{14}\text{H}^7)^2\text{O}^6$ .

Atom...  $\text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{O}^3 = \text{CH}^3.\text{CO}.\text{C}(\text{CH}^2.\text{C}^6\text{H}^5)^2.\text{CO}^2\text{H}$ .

L'éther éthylique,  $\text{C}^4\text{H}^4(\text{C}^{36}\text{H}^{18}\text{O}^6)$ , ou dibenzylldiacétate d'éthyle, se forme lorsqu'on traite par le chlorure de benzyle le dérivé sodé du benzylldiacétate d'éthyle ou acide éthyldiacétique benzylé.

Liquide épais, qui ne peut être distillé sans décomposition.

## III. — ACIDE ISOPROPYLPHÉNYL-P-COUMARIQUE.

Équiv...  $\text{C}^{36}\text{H}^{18}\text{O}^6 = \text{C}^{18}\text{H}^6(\text{C}^6\text{H}^7)(\text{C}^{12}\text{H}^5)\text{O}^6$ .

Atom...  $\text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{O}^3 = (\text{CH}^3)^2.\text{CH}.\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}(\text{CO}^2\text{H}); \text{CH}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{OH}$ .

L'acide isopropylphényl-p-méthylcoumarique,  $\text{C}^{36}\text{H}^{16}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^3)\text{O}^6$ , en atomes:

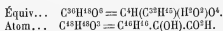
$\text{C}^{19}\text{H}^{20}\text{O}^3 = \text{C}^8\text{H}^7.\text{C}^6\text{H}^4.\text{C}(\text{CO}^2\text{H}); \text{CH}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{OCH}^3$ ,

se prépare comme l'acide isopropylphénylcinnamique : on chauffe au réfrigérant ascendant 15 grammes d'homocuminate de sodium avec 12 grammes d'aldéhyde anisique et 70 grammes d'anhydride acétique. Le décocté aqueux laisse déposer par le refroidissement de l'acide anisique; le résidu se dissout en partie dans le carbonate sodique et la solution est précipitée par l'acide chlorhydrique.

Cristallisé dans l'alcool absolu, cet acide-éther est en prismes microscopiques, fusibles à 198-199 degrés; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, derniers véhicules qui l'abandonnent en lamelles brillantes. La chaleur le dédouble en gaz carbonique et éther correspondant.

Le sel d'argent,  $C^{38}H^{49}AgO^6$ , est un précipité caséux, insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

#### IV. — ACIDE RETENGLYCOLLIQUE.



Obtenu par Bamberger et Hoocher en attaquant à l'ébullition le rétène-quinon,  $C^{36}H^{46}O^4$ , par une lessive assez concentrée de potasse caustique.

Cet acide-alcool est transformé par le mélange chromique en rétène-acétone,  $C^{34}H^{46}O^3$ .

Le sel de cuivre, qui est caractéristique, est un précipité vert pâle, un peu soluble dans l'eau bouillante.

Le sel d'argent,  $C^{36}H^{47}AgO^6$ , est un précipité floconneux, légèrement soluble dans l'eau chaude.

#### BIBLIOGRAPHIE

##### DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-18}O^6$ .

- ADOR. — Sur l'isophthalophénone et l'acide m-benzoylbenzoïque. *Soc. chim.*, XXXIII, 56.  
 ADOR et CRAFTS. — Action de l'oxychlorure de carbone sur le toluène, en présence du chlorure d'aluminium: acide tolylbenzoïque. *Soc. chim.*, XXX, 216.  
 BAEYER et FRIEDLÄNDER. — Acide diphenylène-glycollique. *Soc. chim.*, XXVIII, 300.  
 BAMBERGER et HOOCKER. — Dérivés et constitution du rétène. *Soc. chim.*, XLVI, 131, 133.  
 BEHR et DORP. — Transformation de l'acide  $\beta$ -benzoylbenzoïque en anthraquinon. *Soc. chim.*, XXII, 379.  
 — Oxydation de l'ortho-phényltolylacétone. *Deuts. chem. Gesells.*, VII, 17.  
 BELLENOY et PERKIN. — Sur l'acide nitro-p-benzoylacétique. *Soc. chim.*, XLIII, 29; *Soc. Roy. Chem. of London*, XLIX, 446.  
 BENDER et BERNTHSEN. — Sur quelques dérivés du styrol. *Soc. chim.*, XXXIX, 174.  
 CRAFTS et FRIEDEL. — Combinaisons de l'anhydride phthalique avec les carbures benzéniques. *Soc. chim.*, XXXV, 290, 503.  
 DÖBNER. — Production d'acides acétoniques aromatiques: acide m-benzoylbenzoïque. *Soc. chim.*, XXXVI, 472.  
 ENRLICH. — Dérivés du benzyldiacétate d'éthyle. *Soc. chim.*, XXV, 300.

- ERDMANN (Hugo). — Action de l'acide sulfurique sur les deux acides phénylcrotoniques méthronol et acide  $\beta$ -benzoylbenzoïque. *Soc. chim.*, XLV, 461.
- FRIEDLÄNDER. — Nouvel acide dérivé du phénanthraquinon: acide diphénylène-glycolique. *Soc. chim.*, XXIX, 68.
- GABRIEL. — Sur le benzylidenphthalide. *Soc. chim.*, XLVI, 22. — Acide  $\beta$ -o-désoxybenzoïne-carbonique. *Ibid.*, XLVI, 114.
- GABRIEL et MICHAEL. — Action des agents déshydratants sur les anhydrides d'acides: acide o-désoxybenzoïque-carbonique. *Soc. chim.*, XXXII, 97.
- GOLDSCHMIEDT. — Nouveaux carbures aromatiques: acide p-benzoylbenzoïque. *Soc. chim.*, XXXVI, 621.
- GRESLY et MEYER. — Acide mésitylène-phtaloylique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 18.
- HANTZSCH et PFEIFFER. — Dérivés du furfure dans la série du phénanthrène: acides  $\alpha$ - et  $\beta$ -méthylnaphtofurfurane-carboniques. *Soc. chim.*, XLVII, 723.
- HEMILIAN. — Sur le diphénylphénylméthane et ses produits d'oxydation. *Soc. chim.*, XLI, 316; XLII, 411.
- JAPP et MILLER. — Produits de condensation et d'addition de difactones et d'acétones: acide  $\beta$ -benzoylhydrocinnamique. *Soc. chim.*, XLV, 614.
- KIRCHER. — Acide tétrachloro-o-benzoylbenzoïque. *Soc. chim.*, XLIX, 532.
- LOUISE. — Synthèses d'hydrocarbures et d'acétones: acides benzoylmésityléniques. *Ann. chim. et phys.* [6], VI, 218.
- MAGNANINI. — Acides isopropylphénylcinnamique et isopropylphényl-p-coumarique. *Soc. chim.*, XLVII, 596.
- MEYER (Fr.). — Acides formés par l'action de l'anhydride phtalique sur les xylènes. *Soc. chim.*, XXXVIII, 14.
- MILNE et ZINCKE. — Oxydation du benzyltoluène. *Soc. chim.*, XLIII, 400.
- OGGIALORO. — Sur l'acide phénylcoumarique. *Jahresb. der Chem.*, 731 (1879).
- PECHMANN. — Constitution de l'anthraquinon: acide bromobenzoylbenzoïque. *Soc. chim.*, XXXIV, 533.
- Combinaisons de l'acide o-benzoylbenzoïque sur les phénols. *Soc. chim.*, XXXVI, 86; XXXVII, 246, 249.
- PLASCUDA. — Acides  $\alpha$ - et  $\beta$ -benzoylbenzoïques. *Soc. chim.*, XXIII, 128.
- PLASCUDA et ZINCKE. — Dérivés du benzyltoluène: acide benzyltoluïque. *Soc. chim.*, XXIII, 130.
- Préparation de l'acide  $\beta$ -benzoylbenzoïque. *Soc. chim.*, XX, 466.
- RÉE. — Acide  $\beta$ -chlorobenzoylbenzoïque. *Soc. chim.*, XLVII, 235.
- ROTTERING. — Acide méta-benzoylbenzoïque. *Jahresb. der Chem.*, 599 (1875).
- ROYER. — Acide dichlorobenzoylbenzoïque. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXXXVIII, 338.
- Acide tolyldichlorobenzoylbenzoïque. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXXXVIII, 357.
- SENFF. — Métabenzyltoluène, métaacétylphénylacétone et acide métabenzylbenzoïque. *Soc. chim.*, XLII, 520.
- SPIEGEL. — Sur l'acide vulpique: acide hydrocorniculaire. *Soc. chim.*, XXXVII, 224.
- ZINCKE. — Sur une nouvelle série d'hydrocarbures aromatiques: acide p-benzoylbenzoïque. *Soc. chim.*, XVI, 141.
- Sur les produits d'oxydation des dibenzylbenzines  $\alpha$  et  $\beta$ . *Soc. chim.*, XXVI, 307.

## CHAPITRE X

ACIDES A SIX ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE PAUVRES  
EN HYDROGÈNE.

## I

ACIDES  $C^{20}H^{30}-^{20}O^6$ .

## I

ACIDES  $C^{28}H^{40}O^6$ .

1° ACIDE ORTHO-DIPHÉNYLÉNACÉTONÉ-CARBONIQUE.

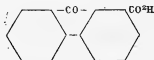
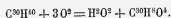
Équiv...  $C^{28}H^{40}O^6$ .Atom...  $C^{14}H^{20}O^3 = \begin{array}{c} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^3 \end{array} \begin{array}{l} \diagup CO \\ \diagdown CO^2H \end{array}$ 

FIG. 235.

Il a été obtenu en 1878 par Fittig et Gebhard, en oxydant un carbure du goudron de houille, le fluoranthène ou idryle,  $C^{30}H^{10}$  :



L'acide acétonique est toujours accompagné d'une petite quantité de fluoranthène-quinon,  $C^{30}H^{8}O^4$  :



On chauffe lentement, jusqu'à l'ébullition, un mélange formé de 100 grammes de carbure avec 600 grammes de bichromate de potassium dissous dans 1 kilogramme d'acide sulfurique étendu de cinq fois son volume d'eau. Le produit d'oxydation, qui surnage le liquide, est épuisé par une solution alcaline, qu'on



précipite par l'acide chlorhydrique. On purifie le produit en passant par le sel de baryum, qu'on fait cristalliser et qu'on décompose par l'acide chlorhydrique.

Il cristallise dans l'alcool étendu en longues aiguilles orangées, fusibles à 191-192 degrés; il est à peine soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

La potasse fondante le convertit en acide isodiphénique,  $C^{28}H^{10}O^8$ , tandis que l'amalgame de sodium le transforme en acide fluorénique,  $C^{28}H^{10}O^4$ . Chauffé au rouge avec de la limaille de zinc, il donne du fluorène,  $C^{26}H^{10}$ ; chauffé seul, jusqu'au rouge sombre, il se dédouble en gaz carbonique et en diphénylène-acétone,  $C^{26}H^8O^2$ .

C'est un acide très stable dont la plupart des sels sont cristallisables.

Le sel de baryum,  $C^{28}H^7BaO^6 + 2H^2O^2$ , est en fines et longues aiguilles, peu solubles dans l'eau bouillante.

Le sel de calcium,  $C^{28}H^7CaO^6 + H^2O^2$ , est en aiguilles fines, qui ne sont guère plus solubles à chaud qu'à froid (F. et G.).

#### Acide nitrodiphénylacétone-carbonique.

Équiv...  $C^{28}H^7(AzO^4)O^6$ .

Atom...  $C^{14}H^7(AzO^2)O^6$ .

L'acide azotique fumant transforme, à une douce chaleur, l'acide o-diphénylacétone-carbonique en un dérivé mononitré, qui cristallise dans l'alcool absolu en aiguilles jaune d'or, fusibles à 245-246 degrés. Il est insoluble dans l'eau, fort peu soluble dans l'alcool absolu chaud, très soluble dans l'acide acétique.

Le sel de baryum,  $C^{28}H^6Ba(AzO^4)O^6 + 2H^2O^2$ , cristallise en fines aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau bouillante (F. et L.).

#### 2° ACIDE MÉTA-DIPHÉNYLÉNACÉTONE-CARBONIQUE.

Équiv...  $C^{28}H^8O^6$ .

Atom...  $C^{14}H^8O^3 = \begin{matrix} C^6H^4 & \searrow & CO \\ & C^6H^3 & \swarrow & CO^2H. \end{matrix}$

Cet acide, encore peu connu, prend naissance à côté du diphénylène-acétone, lorsqu'on soumet à la distillation sèche le sel d'argent de l'acide diphénylène-acétone dicarbonique,  $C^{30}H^8O^{10}$ . Le produit distillé est repris par l'ammoniaque et la solution est précipitée par l'acide chlorhydrique (Bamberger et Hoocker).

Il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, brillantes, jaune clair. Il ne fond pas encore à 275 degrés, mais il se sublime presque sans altération. Il est fort peu soluble dans l'alcool, même à chaud. Il donne une combinaison avec l'hydroxylamine.

Le sel d'argent,  $C^{28}H^7AgO^6$ , est un précipité volumineux, blanc, floconneux.

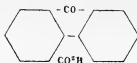
3<sup>e</sup> ACIDE DIPHÉNYLÉNACÉTONE-CARBONIQUE.Équiv...  $C^{28}H^{10}O^6$ .Atom...  $C^{14}H^5O^3 = \begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^3 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO^2H. \end{matrix}$ 

Fig. 236.

Anschütz a obtenu l'anhydride diphénique en traitant l'acide diphénique par le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique. Lorsqu'on chauffe à 120 degrés le même acide avec de l'acide sulfurique, il se forme un produit de condensation, un acide diphénylénacéto-carbonique, soluble dans les carbonates alcalins, ce qui le distingue de l'anhydride d'Anschütz. Après quelques minutes, on jette dans l'eau le produit de la réaction et on le fait cristalliser dans l'alcool (Graebe et Mensching).

Il cristallise en aiguilles, fusibles à 217 degrés (Graebe et Aubin). Il est insoluble dans l'eau, très soluble à chaud dans l'alcool.

A une haute température, il se dédouble en gaz carbonique et diphénylénacéto-carbonique. Avec la potasse fondante, il donne l'acide diphénique.

Il se combine à l'hydroxylamine et à la phénylhydrazine.

L'éther méthylique,  $C^2H^3(C^{28}H^{10}O^6)$ , fond à 132 degrés (G. et A.).

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{28}H^{10}O^6)$ , est en aiguilles jaunes, fusibles à 103 degrés (G. et A.).

Le chlorure,  $C^{28}H^{10}ClO^4$ , cristallise dans la ligroïne en aiguilles jaunes, fusibles à 128 degrés (G. et M.).

## II

ACIDES  $C^{30}H^{10}O^6$ .ACIDE  $\alpha$ -ANTHRANOLCARBONIQUE.Équiv...  $C^{30}H^{10}O^6$ .Atom...  $C^{15}H^5O^3 = C^6H^4 \begin{matrix} \diagup C(OH) \\ | \\ CH \end{matrix} \diagdown C^6H^3.CO^2H.$ 

Il prend naissance lorsqu'on chauffe à 100 degrés avec de l'acide sulfurique l'acide o-diphénylméthane-dicarbonique :



Il est préférable de chauffer 11 grammes d'anhydride de l'acide o-benzhydrodicarbonique,  $C^{30}H^{12}O^{10}$ , avec 5 à 6 centimètres cubes d'acide iodhydrique à 50 pour 100 et 1 gramme de phosphore rouge; la réduction a lieu à une température de 210-220 degrés.

Il cristallise dans l'alcool étendu en prismes fusibles à 252-253 degrés; il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il donne par oxydation un acide anthraquinon-carbonique, fusible à 286 degrés (Graebe et Juillard).

### III

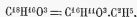
#### ACIDES $C^{32}H^{12}O^6$ .

##### ACIDE BENZALBENZOYLACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{32}H^{12}O^6$ .

Atom...  $C^{16}H^{12}O^3 = C^6H^5.CO.C(CH.C^6H^5).CO^2H$ .

L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{32}H^{12}O^6)$ , en atomes :



a été préparé synthétiquement par Perkin en saturant de gaz chlorhydrique un mélange, refroidi à zéro, d'éther éthylbenzoylacétique et d'essence d'amandes amères. Après vingt-quatre heures de contact, on dissout le produit dans l'éther, on lave la solution éthérée à l'eau d'abord, puis avec une lessive de soude, et on dessèche sur le carbonate de potassium; on évapore l'éther et on rectifie le résidu dans le vide.

Il cristallise dans l'éther en longs prismes, brillants, monocliniques, fusibles à 98-99 degrés. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique étendu, vers 160 degrés, il se scinde en gaz carbonique, benzaldéhyde et acétophénone.

### IV

#### ACIDES $C^{34}H^{14}O^6$ .

##### ACIDE CORNICULARIQUE.

Équiv...  $C^{34}H^{14}O^6$ .

Atom...  $C^{17}H^{14}O^3 = C^6H^5.C(CO^2H) : CH.CO.CH^2.C^6H^5$ .

La réduction de l'acide pulvique,  $C^{36}H^{12}O^{10}$ , a lieu avec absorption d'hydrogène et dégagement d'acide carbonique, en donnant successivement les acides carboxyle-cornicularique,  $C^{36}H^{14}O^{10}$ , cornicularique,  $C^{34}H^{14}O^6$ , dihydro- et isodihydrocornicularique,  $C^{34}H^{16}O^6$ , tétrahydrocornicularique,  $C^{34}H^{18}O^6$ , et enfin

l'acide diphénylvalérianique,  $C^{34}H^{48}O^6$  (Spiegel). A tous ces acides, sauf le dernier, correspondent des lactones.

L'acide cornicularique se prépare en chauffant avec une lessive alcaline l'acide carboxyle-cornicularique; en précipitant le soluté par un acide, il se dépose un liquide huileux, qui se prend bientôt en longues aiguilles incolores.

Il cristallise dans la benzine en tablettes, fusibles à 123 degrés. C'est un acide incomplet, que la limaille de zinc, en présence des alcalis, transforme en acide dihydrocornicularique, dernier corps qui constitue la partie cristallisée résultant de l'action de la poudre de zinc et de l'ammoniaque sur l'acide pulvique.

*Anhydride cornicularique.*

Équiv...  $C^{34}H^{48}O^4$ .

Atom...  $C^{47}H^{72}O^3$ .

Dans la préparation de l'acide dihydrocornicularique avec l'acide pulvique, il reste une partie visqueuse qu'on traite par l'anhydride acétique; il se produit des lactones qu'on sépare par cristallisation dans l'alcool. L'anhydride cornicularique s'obtient plus facilement en chauffant simplement l'acide cornicularique (Spiegel).

Il cristallise en aiguilles jaunes, qui sont moins solubles dans l'alcool que les cristaux de l'anhydride carboxyle-cornicularique. Il fond à 141 degrés. Il est insoluble dans les lessives alcalines bouillantes, mais la potasse alcoolique le convertit en acide cornicularique.

---

## II

ACIDES  $C^{2n}H^{2n-2}O^6$ .ACIDES  $C^{36}H^{44}O^6$ .ACIDE ORTHO- $\beta$ -OXYNAPHTOYL TOLUIQUE.Équiv...  $C^{36}H^{44}O^6 = C^{36}H^{42}(\overline{H^2O^2})O^4$ .Atom...  $C^{48}H^{44}O^3 = OH.C^{40}H^6.CH^3.C^6H^5.CO^2H$ .

Cet acide-phénol a été préparé par Walder en chauffant pendant deux heures à 190-200 degrés l'acide oxynaphtoylbenzoïque,  $C^{36}H^{42}O^8$ , avec de l'acide iodhydrique fumant et du phosphore amorphe. On épuise le produit de la réaction par le carbonate sodique, en solution diluée, et on précipite la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique; on purifie le précipité par cristallisation dans l'acide acétique.

L'acide o- $\beta$ -oxynaphtoyltoluique est en petits prismes qui fondent à 161 degrés en brunissant. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther; son meilleur dissolvant est l'acide acétique glacial.

Le *sel d'argent*,  $C^{36}H^{43}AgO^6$ , est un précipité blanc, floconneux.

---

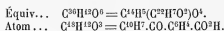
## III

ACIDES  $C^{26}H^{22}-^{24}O^6$ .

## I

ACIDES  $C^{36}H^{42}O^6$ .

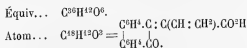
## I. — ACIDE NAPHTOYL-O-BENZOÏQUE.



D'après Ador et Crafts, cet acide acétonique prend naissance, en petite quantité, lorsqu'on traite 500 grammes de naphthaline, vers 100 degrés, par 200 grammes d'anhydride phtalique et qu'on ajoute peu à peu au mélange 250 grammes de chlorure d'aluminium. Après six heures de réaction, le produit de la réaction abandonne à l'eau bouillante une cinquantaine de grammes d'acide phtalique. Il reste une masse noire, qu'on épuise par une dissolution faible de soude; par précipitations fractionnées avec un acide, la liqueur sodique fournit d'abord un produit résineux, coloré, qui se décompose à la distillation, puis environ 2 grammes d'un produit blanc, qui cristallise dans l'alcool faible en petits prismes courts, rappelant ceux de l'acide phtalique: c'est l'acide acétonique cherché.

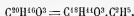
Il cristallise dans l'alcool fort en rosettes formées de prismes microscopiques, fusibles à 173°,5. L'acide sulfurique le convertit en naphtho-anthraquinon,  $C^{26}H^{10}O^4$ .

Le sel de baryum,  $C^{36}H^{44}BaO^6$ , cristallise dans l'alcool en aiguilles microscopiques, assez solubles dans l'eau et dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe graduellement, il devient vitreux vers 160 degrés et fond à une température plus élevée, avant de se décomposer (A. et C.).

II. — ACIDE  $\alpha$ -PHÉNANTHROXYLENCROTONIQUE.

Lorsqu'on chauffe légèrement un mélange de 100 parties de phénanthrène-quinon avec 90 parties d'éther acétylacétique et 150 centimètres cubes d'une solution au sixième de potasse caustique, il se dégage de la chaleur; on fait bouillir le produit de la réaction avec de l'eau, on le lave à l'alcool et on le

purifié par cristallisation dans la benzine. On obtient ainsi l'éther phénanthroxylnacétique,  $C^{14}H^4(C^{36}H^{12}O^8)$ , corps qui cristallise en aiguilles soyeuses, fondant à 185 degrés en se décomposant. Il est réduit à froid par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge, ce que fournit l'éther phénanthroxylenecrotonique,  $C^4H^4(C^{36}H^{12}O^6)$ , en atomes :



On lave successivement ce produit avec de l'eau, de l'alcool et un peu d'éther, avant de le faire cristalliser d'abord dans la ligroïne, puis dans la benzine. Il est alors sous forme d'aiguilles groupées, incolores, fusibles à 124 degrés. Oxydé par le mélange chromique, il donne du phénanthrène-quinon; mais, lorsqu'on cherche à le saponifier par les alcalis, il fixe les éléments d'une molécule d'eau et fournit un acide bibasique,  $C^{36}H^{14}O^8$ , qui fond à 295 degrés et que les oxydants ne peuvent plus ramener à l'état de phénanthrène-quinon (Japp et Streatfeild).

### III. — ACIDE DE PERKIN.

Équiv...  $C^{36}H^{12}O^6$ .

Atom...  $C^{18}H^{12}O^3 = C^6H^5 \begin{array}{c} \text{C.O.} \quad \text{C.C}^6H^5 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C.CH.CO}^2H. \end{array} (?)$

Il a été obtenu par Perkin, en même temps que l'acide  $C^{36}H^{14}O^8$ , en traitant par l'amalgame de sodium une solution alcaline d'acide déhydrobenzoylacétique,  $C^{36}H^{12}O^8$ . On précipite la solution par l'acide sulfurique et on fait cristalliser le précipité dans la benzine, additionnée de ligroïne.

Il cristallise en tablettes fusibles à 112 degrés; il est à peine soluble dans la ligroïne, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone. Il fixe directement une molécule de brome.

Perkin a préparé un dérivé chloré,  $C^{36}H^{11}ClO^6$ , en mélangeant à basse température 5 parties d'acide déhydrobenzoylacétique avec 10 parties de perchlorure de phosphore et 30 parties d'oxychlorure. Après douze heures de repos, une affusion d'eau glacée fournit un précipité qu'on fait d'abord bouillir avec un peu d'alcool, puis qu'on fait cristalliser dans l'alcool méthylique.

Il cristallise en tables brunes, fusibles à 150-151 degrés; il est peu soluble dans l'alcool et les alcalis, l'éther, la benzine et la ligroïne, assez soluble dans l'esprit de bois et l'acide acétique.

### IV. — ACIDE CHRYSOGLYCOLLIQUE.

Équiv...  $C^{36}H^{12}O^6 = C^{36}H^{10}(H^2O^2)O^4$ .

Atom...  $C^{18}H^{12}O^3 = C^{16}H^{10}.C(OH).CO^2H$ .

Les alcalis transforment le chrysoquinon,  $C^{36}H^{10}O^4$ , en acide chrysoglycollique, qui fournit à son tour le chryso-acétone,  $C^{34}H^{10}O^2$ , lorsqu'on l'oxyde

par le mélange chromique ; ce dernier, à son tour, donne par réduction l'alcool chrysofluorénique, puis le chrysofluorène.

Pour préparer l'acide chrysoglycollique, on dissout le quinon dans l'acide sulfurique concentré ; une addition d'eau fournit un produit finement divisé, qui est facilement attaqué à l'ébullition par la potasse caustique. Le corps formé est peu stable : l'acide chlorhydrique le précipite sous forme de flocons blancs, solubles dans les alcalis (Bamberger et Kranzfeld).

## 11

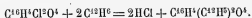
ACIDES  $C^{40}H^{40}O^6$ .

## 1. — ACIDE TRIPHÉNYLCARBINOL-O-CARBONIQUE.

Équiv...  $C^{40}H^{40}O^6$ .

Atom...  $C^{20}H^{40}O^3 = OH.C(C^6H^5)^3.CO^2H$ .

L'anhydride de cet acide, qui ne paraît pas susceptible d'exister à l'état libre, a été formé synthétiquement par Friedel et Crafts en chauffant vers 40 degrés un mélange de 80 parties de chlorure de phtalyle et de 320 parties de benzine, qu'on additionne peu à peu de 60 à 70 parties de chlorure d'aluminium :



Ce corps, *phthalophénone* de Friedel et Crafts, *diphénylphthalide* de Baeyer, prend encore naissance, d'après Pechmann, lorsqu'on attaque par le chlorure d'aluminium un mélange de benzine et d'acide o-benzoylbenzoïque ; il se forme même, en petite quantité, dans la préparation de l'acide benzoylbenzoïque sous forme d'une masse insoluble dans la soude, donnant à la distillation un liquide épais, doué d'une légère fluorescence verte.

*Diphénylphthalide.*

Équiv...  $C^{40}H^{44}O^4$ .

Atom...  $C^{20}H^{44}O^2$ .

SYN. — *Phthalophénone.*

Cet anhydride cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 115 degrés. Il abandonne de l'eau à la distillation, même dans le vide, et le produit devient visqueux ; à la pression ordinaire, il donne finalement des hydrocarbures. Il n'est pas attaqué, même à chaud, par les lessives alcalines ; mais la potasse alcoolique le dissout à l'ébullition et la solution renferme le sel potassique de l'acide  $C^{40}H^{40}O^6$ , laquelle, traitée par un acide, abandonne de nouveau l'anhydride. Il se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration verte.



## II. — ACIDE TRIPHÉNYLCARBINOL-M-CARBONIQUE.

Équiv...  $C^{40}H^{16}O^6$ .Atom...  $C^{20}H^{16}O^3 = OH.H(C^6H^5)^3.C^6H^4.CO^2H$ .

Obtenu par Hemilian en oxydant le m-diphényltolylméthane au moyen d'une solution acétique d'acide chromique.

Il cristallise dans l'alcool en fines lamelles rhombiques, fusibles à 160-162 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool chaud.

## III. — ACIDE TRIPHÉNYLENCARBINOL-P-CARBONIQUE.

Équiv...  $C^{40}H^{14}O^6$ .Atom...  $C^{20}H^{14}O^3 = (C^6H^5)^3.C(OH).C^6H^4.CO^2H$ .

Cet acide, encore peu connu, paraît prendre naissance lorsqu'on oxyde le diphényltolylméthane par le mélange chromique (Hemilian).

Suivant Oppenheimer, lorsqu'on traite par l'oxyde d'argent l'aldéhyde triphénylméthane-p-carbonique, produit de condensation de la benzine et de l'aldéhyde téréphtalique, on obtient l'acide triphénylméthane-p-carbonique,  $C^{40}H^{16}O^4$ ; avec un oxydant plus énergique, comme le permanganate ou le mélange chromique, l'oxydation va plus loin et on observe la formation de l'oxyacide d'Hemilian, qu'on purifie en passant par la combinaison barytique.

Il cristallise en aiguilles confuses, fusibles à 187 degrés. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Le sel de baryum,  $2C^{40}H^{12}BaO^6 + 7H^2O^2$ , cristallise en longues aiguilles, peu solubles dans l'eau.

## IV. — ACIDE OXYDIPHÉNYLMÉTHANE-CARBONIQUE.

Équiv...  $C^{40}H^{16}O^6$ .Atom...  $C^{20}H^{16}O^3 = OH.C^6H^4.CH(C^6H^5).C^6H^4.CO^2H$ .

Obtenu par Pechmann en traitant par la soude et la limaille de zinc l'oxydiphénylphthalide ou anhydride de l'acide  $C^{40}H^{16}O^8$ .

Il cristallise dans l'alcool faible en aiguilles, fusibles à 210 degrés. Les solutions aqueuses reproduisent facilement le générateur. Au contact de l'acide sulfurique et de l'eau, il donne un alcool-phénol de la formule  $C^{40}H^{14}O^4$ .

## III

ACIDES  $C^{42}H^{18}O^6$ .

## I. — ACIDE DE PECHMANN.

Equiv...	$C^{42}H^{18}O^6$ .
Atom...	$C^{21}H^{18}O^3 = CH^3.C^6H^4.C(C^6H^5)(OH).C^6H^4.CO^2H$ .

L'anhydride de cet acide, *phényltolylphthalide*,  $C^{42}H^{16}O^4$ , prend naissance lorsqu'on ajoute du chlorure d'aluminium dans un mélange de toluène et d'anhydride acéto-o-benzoylbenzoïque. Ce corps passe à la distillation sans décomposition.

## II. — ACIDE MÉTHYLTRIPHÉNYLOXYMÉTHANE-CARBONIQUE.

Équiv...	$C^{42}H^{18}O^6$ .
Atom...	$C^{21}H^{18}O^3 = (C^6H^5)^3.C(OH).C^6H^3(CH^3).CO^2H$ .

$$(CO^2H : OH : CH^3 = 1.2.5).$$

Cet acide, qui ne paraît pas susceptible d'exister à l'état libre, possède un anhydride dérivant par oxydation du diphenyl-m-xylylméthane,  $C^{42}H^{20}$ , hydrocarbure qu'on obtient synthétiquement en dissolvant le benzhydrol dans un excès de m-xylène, ajoutant de l'acide phosphorique, puis chauffant à l'ébullition pendant quatre heures. C'est un dérivé trisubstitué asymétrique de la benzène, auquel Hemilian assigne le schéma atomique suivant :

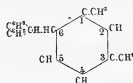
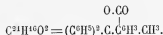


FIG. 237.

Lorsqu'on fait bouillir pendant quinze à seize heures ce carbure d'hydrogène avec 4 parties de bichromate de potassium et 5 à 6 parties d'acide sulfurique étendu de deux fois son volume d'eau, il se forme un produit partiellement soluble dans le carbonate sodique. La partie insoluble n'est autre chose que l'anhydride cherché, le *diphénylméthylphthalide*,  $C^{42}H^{16}O^4$ , en atomes :



Cet anhydride prend encore naissance lorsqu'on chauffe l'acide méthyltriphénylméthane-o-carbonique, corps fusible à 203 degrés et distillable à une haute température.

Le *diphénylméthylphtalide* cristallise dans l'alcool en longs prismes brillants, fondant à 147 degrés et distillant au-dessus de 360 degrés (H.). Il est peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'éther, la benzine et l'acide acétique; il n'est pas dissous par les alcalis aqueux, même à chaud; avec la soude alcoolique concentrée, on obtient le *sel sodique*,  $C^{42}H^{17}NaO^6$ , corps qui cristallise mal, et dont la solution aqueuse donne avec l'acide chlorhydrique un précipité d'anhydride.

Bouilli avec une lessive de soude et de la limaille de zinc, il y a réduction et formation d'acide méthyltriphénylméthane-carbonique,  $C^{42}H^{16}O^4$ .

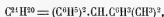
### III. — ACIDE MÉTHYLTRIPHÉNYLCARBINOL-O-CARBONIQUE.

Équiv...  $C^{42}H^{18}O^6$ .

Atom...  $C^{21}H^{18}O^3 = (C^6H^5)^2.C(OH).C^6H^3(CH^3).CO^2H$ .

Comme le précédent, ce corps n'est pas connu à l'état de liberté.

L'*anhydride* correspondant prend naissance, en même temps que d'autres produits, lorsqu'on fait bouillir 5 parties de diphényl-p-xylylméthane,  $C^{42}H^{20}$ , en atomes :



avec 20 parties de bichromate de potassium et 28 parties d'acide sulfurique étendu de 2 volumes d'eau. On lave à l'eau le produit de la réaction, puis avec une lessive bouillante de soude, et on le fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool. On peut encore oxyder l'acide méthyltriphénylméthane-carbonique avec une solution acétique d'acide chromique.

#### *Méthyldiphénylphtalide.*

Équiv...  $C^{42}H^{16}O^4$ .

Atom...  $C^{21}H^{16}O^2$ .

Cet anhydride de l'acide précédent cristallise dans l'alcool en grands prismes brillants, fusibles à 179 degrés, sublimables au-dessus de 360 degrés sans décomposition. Il est insoluble dans la soude, peu soluble à froid dans l'alcool, davantage dans l'éther et l'acide acétique glacial. Bouilli avec une solution alcoolique concentrée de soude, il donne le sel  $C^{42}H^{17}NaO^6$ , dont on ne peut retirer que l'anhydride. Traité par la soude et la limaille de zinc, il fournit par réduction l'acide méthyltriphénylméthane-carbonique,  $C^{42}H^{18}O^4$ ; une solution alcaline de permanganate de potassium le convertit en acide oxytriphénylméthane-dicarbonique,  $C^{42}H^{16}O^{10}$  (H.).

## IV. — ACIDE MÉTHYLTRIPHÉNYLCARBINOL-M-CARBONIQUE.

Équiv...  $C^{42}H^{18}O^6$ .Atom...  $C^{21}H^{18}O^3 = (C^6H^3)^2.C(OH).C^6H^3(CH^3).CO^2H$ .

Il prend naissance, en même temps que l'anhydride de l'acide o-carbonique,  $C^{42}H^{18}O^6$ , lorsqu'on oxyde le diphenylxylylméthane par le mélange chromique.

La solution sodique, séparée par filtration de l'anhydride, est traitée par l'acide chlorhydrique, ce qui fournit un précipité qu'on fait cristalliser dans l'acide acétique, l'anhydride de l'acide  $C^{42}H^{16}O^{10}$  étant beaucoup plus soluble; on achève la purification en passant par le sel barytique.

Il se présente alors sous forme de cristaux peu solubles dans l'alcool bouillant et l'acide acétique, encore moins dans l'alcool froid, l'éther et la benzine; il fond à 250-255 degrés, en se décomposant. Il n'est attaqué ni par la limaille de zinc et la soude, ni par l'amalgame de sodium. Une solution alcaline de permanganate le convertit en acide oxytriphenylméthane-dicarbonique.

Le sel de calcium a pour formule  $C^{42}H^{17}CaO^6 + H^2O^2$ .

Le sel de baryum,  $C^{42}H^{17}BaO^6 + n H^2O^2$ , est un précipité à peine soluble dans l'eau, cristallisable dans l'alcool à 70 degrés en aiguilles compactes (H.).

## IV

ACIDES  $C^{44}H^{20}O^6$ .

## DITOLYLPHTHALIDE.

Équiv...  $C^{44}H^{18}O^4$ .Atom...  $C^{22}H^{18}O^2 = (CH^3.C^6H^4)^2.\overset{\text{O}}{\text{C}}.C^6H^4.CO$ .

On ne connaît que l'anhydride, le ditolylphthalide, répondant à un acide de la formule  $C^{44}H^{20}O^6$ , en atomes :



Le ditolylphthalide se prépare d'après la méthode de Friedel et Crafts : on chauffe à 100 degrés, au bain-marie, un mélange de 100 parties de chlorure de phthalide et 450 parties de toluène, auquel on ajoute peu à peu 40 parties de chlorure d'aluminium. On arrête la réaction lorsque la quantité théorique d'acide chlorhydrique qui doit se dégager a été recueillie dans un ballon plein d'eau et taré à l'avance, ce qui exige cinq ou six heures de chauffe. On reprend le tout par l'eau, pour décomposer le chlorure d'aluminium, puis par la potasse étendue pour enlever l'acide phthalique qui a pu se former. L'excès de toluène, con-

tenant l'anhydride en dissolution, est décanté ou distillé après décantation. Le produit huileux, noir, est purifié dans l'alcool, en présence du noir lavé; on obtient finalement une masse cristalline, encore impure, qu'on exprime dans du papier buvard. Il faut plusieurs traitements par l'alcool et le charbon pour avoir des cristaux purs, de telle sorte que le rendement est toujours faible, environ 5 à 6 pour 100.

Le ditolylphthalide, ainsi préparé, est en cristaux d'apparence clinorhombique, l'angle du prisme étant de  $63^{\circ},45$ . Il fond à  $116^{\circ}$  degrés.

Il est insoluble dans l'eau et dans les lessives alcalines, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le toluène (Berchem).

---

## IV

ACIDES  $C^{20}H^{20}-^{26}O^6$ .

## ACIDE DIPHÉNYLPHTALOYLIQUE.

Équiv...  $C^{40}H^{44}O^6$ .  
 Atom...  $C^{20}H^{22}O^3 = C^6H^5.C^6H^5.CO.C^6H^5.CO^2H$ .

Il a été préparé par Kaiser en faisant réagir l'anhydride phtalique sur le diphenyle, d'après la méthode de Friedel et Crafts.

Dans un mélange formé de 6 parties de diphenyle et de 3 parties d'anhydride phtalique, chauffé au bain-marie, on ajoute peu à peu 4 parties de chlorure d'aluminium. Le produit brut de la réaction, épuisé par l'eau chaude additionnée d'acide chlorhydrique, pour éliminer le chlorure en excès et l'acide phtalique, est dissous dans le carbonate sodique et précipité à nouveau par l'acide chlorhydrique; on purifie l'acide en passant par le sel de calcium.

L'acide diphenylphtaloylique cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 220 degrés. Il est fort peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, l'éther, la benzine, le chloroforme. L'acide sulfurique le dissout en prenant une coloration rouge; la solution sulfurique, chauffée à 100 degrés, n'est plus précipitable par l'eau.

Le *sel de calcium*,  $C^{40}H^{43}CaO^6$ , se dépose à l'état cristallin d'une solution chaude et concentrée.

Le *sel d'argent*,  $C^{40}H^{43}AgO^6$ , est légèrement soluble dans l'eau bouillante.

L'*éther méthylique*,  $C^2H^2(C^{40}H^{44}O^6)$ , cristallise dans la ligroïne sous forme de cristaux incolores, pulvérulents.

Le *phénylhydrazone*,  $C^{52}H^{48}Az^2O^2$ , est insoluble dans les alcalis, même bouillants. Il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, qui fondent à 192-194 degrés.

L'*acétoxime*,  $C^{40}H^{43}AzO^4$ , cristallise en lamelles fusibles à 180 degrés, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans le chloroforme (K.).

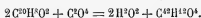
## V

ACIDES  $C^{20}H^{12}-36O^6$ .

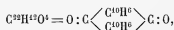
## ACIDE DE HÖNIG.

Équiv...  $C^{44}H^{44}O^6$ .Atom...  $C^{22}H^{22}O^3 = \begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix} \rangle C(OH).CO^2H. (?)$ 

En chauffant l' $\alpha$ -naphtol à 110-115 degrés, pendant deux heures environ, avec un mélange d'acide oxalique et d'acide sulfurique, Grabowsky a obtenu une masse foncée, qui cède à l'alcool un composé cristallin, de la formule  $C^{44}H^{44}O^6$  :



Hönig a préparé l'anhydride d'un acide  $C^{44}H^{44}O^6$ , le *dicarbonyldinaphtylène*,  $C^{44}H^{42}O^4$ , en atomes :



en maintenant pendant trois heures au bain de paraffine un mélange de 50 grammes d' $\alpha$ -naphtol, de 25 grammes d'acide sulfurique et autant d'acide oxalique anhydre; on chauffe le tout à 125-130 degrés. La réaction est la suivante :



On traite le produit de la réaction, d'abord par l'eau bouillante, puis par l'alcool, et on fait cristalliser le résidu dans le chloroforme.

Le dicarbonyldinaphtylène est en lamelles soyeuses, roses, insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et la ligroïne, peu solubles dans le chloroforme et l'acide acétique bouillant.

La solution chloroformique, additionnée de potasse caustique, devient verte; elle s'altère à l'air et finit par prendre une teinte brune.

Le perchlorure de phosphore, l'anhydride acétique et le chlorure d'acétyle n'ont pas d'action sur lui. Fondu avec un excès de potasse caustique, vers 200 degrés, la masse verte, acidulée par l'acide sulfurique, abandonne à l'éther un composé peu stable, formé de tables d'un jaune verdâtre, qui perdent de l'eau à 100 degrés et qui donnent à l'analyse des chiffres correspondant sensiblement à la formule  $C^{44}H^{44}O^6$ .

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans la solution chloroformique, on obtient un dérivé dichloré,  $C^{44}H^{10}Cl^2O^4$ , qui se dépose sous forme de tablettes monocliniques.

On obtient un précipité couleur de chair lorsqu'on ajoute à la solution chloroformique deux molécules de brome dissoutes dans l'acide acétique cristallisable. Ce dérivé de substitution,  $C^{44}H^{10}Br^2O^4$ , cristallise dans le chloroforme en prismes monocliniques (A.).

L'acide nitrique est sans action à la température ordinaire; à chaud, il paraît se former un mélange de dérivés mono et dinitrés.

---



## VI

ACIDES  $C^{2n}H^{2n-5}O^6$ .

## ACIDE DITRIPHÉNYLCARBINACÉTACÉTIQUE.

Équiv...  $C^{84}H^{24}O^6$ .Atom...  $C^{42}H^{12}O^3 = [C(C^6H^5)^2].C(CO.CH^3).CO^2H$ .L'éther éthylique,  $C^4H^4(C^{84}H^{24}O^6)$ , en atomes :

a été préparé par Allen et Kölliker en ajoutant de l' $\omega$ -bromotriphénylméthane dans une solution étherée d'éther acétylacétique sodé et en chauffant le mélange dans un appareil à reflux :



Il est sous forme de cristaux fusibles à 160 degrés. A l'ébullition, la potasse alcoolique le dédouble en acide acétique et en dérivé éthylique du triphénylcarbinol,  $C^4H^4(C^{38}H^{16}O^3)$ , corps qui fond à 78 degrés (Hemilian), à 83 degrés (Allen et Kölliker).

## BIBLIOGRAPHIE

## DES ACIDES A SIX ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE PAUVRES EN HYDROGÈNE.

- ADOR et CRAFTS. — Action de l'anhydride phthalique sur la naphthaline, en présence du chlorure d'aluminium. *Soc. chim.*, XXXIV, 531.
- ALLEN et KÖLLIKER. — Sur les dérivés du bromure de triphénylcarbine. *Soc. chim.*, XLV, 391.
- AUBIN et GRAEBE. — Condensation de l'acide diphenique avec l'acide orthodiphénylcarbonique. *Soc. chim.*, XLVIII, 71.
- BAMBERGER et HOCKER. — Recherches sur le retène: acide diphenylacétone-carbonique. *Soc. chim.*, XLVI, 132.
- BAMBERGER et KRANZFELD. — Recherches sur le chrysène: acide chrysoglycolique. *Soc. chim.*, XLVI, 134.
- BERCHEM. — Note sur la préparation du ditolylphthalide. *Soc. chim.*, XLII, 108.
- CRAFTS et FRIEDEL. — Sur une nouvelle méthode de synthèse des carbures aromatiques. *Ann. chim. et phys.* [6], I, 449. — Acide triphénylcarbinol-o-carbonique. *Ann. chim. et phys.* [6], I, 523.
- FITIG et GEBHARDT. — Sur le fluoranthène et l'acide qui en dérive. *Soc. chim.*, XXX, 548.
- GRAEBE et JUILLARD. — Sur l'acide anthranolcarbonique. *Ann. der Chem. und Pharm.* CCXLII, 255.
- GRAEBE et MENSCHING. — Anhydride diphenique. *Soc. chim.*, XXXV, 701.

- HEMILIAN. — Sur le diphenyl-p-xylylméthane et ses produits d'oxydation. Acide triphényl-carbinol-m-carbonique. *Soc. chim.*, XLII, 411.
- Sur le diphenyl-m-xylylméthane et l'anhydride qui en dérive. *Soc. chim.*, XLVII, 435.
- HONIG. — Action des acides sulfurique et oxalique. *Soc. chim.*, XXXV, 633.
- JAPP et STREATFEILD. — Sur un produit de condensation du phénanthraquinon avec l'éther acétylacétique: acide  $\alpha$ -phénanthroxyène-crotonique. *Soc. chim.*, XL, 145.
- KAISER. — Sur quelques dérivés du diphenyle. Acide diphenylphtaloylique. *Soc. chim.*: [3], IV, 585.
- OPPENHEIMER. — Sur les produits de condensation de l'aldéhyde téréphthalique avec les carbures d'hydrogène. *Soc. chim.*, XLVII, 525.
- PECHMANN. — Combinaisons de l'acide o-benzoylbenzoïque avec les hydrocarbures aromatiques. *Soc. chim.*, XXXVII, 249.
- PERKIN. — Éther benzoylbenzoylacétique. *Journ. of the chim. Soc. of London*, XLVII, 259.
- SPIEGEL. — Recherches sur l'acide vulpique. Acide et anhydride corniculariques. *Soc. chim.*, XXXVIII, 570.
- WALDER. — Acides ortho- $\beta$ -oxynaphtoylbenzoïque et oxynaphtoyltoluique. *Soc. chim.*, XL, 143.

FIN DES ACIDES A SIX ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE.



# TABLE DES MATIÈRES

---

## ACIDES ORGANIQUES A FONCTION COMPLEXE ET A SIX ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE

DÉFINITION. CLASSIFICATION. . . . .	1485
-------------------------------------	------

---

## ACIDES-ALCOOLS MONOBASIQUES

(OXYACIDES)

## ACIDES-ALCOOLS MONOBASIQUES ET MONOALCOOLIQUES

GÉNÉRALITÉS. . . . .	1497
----------------------	------

## CHAPITRE PREMIER

ACIDES  $C^2H^2O^6$ .

### I

#### ACIDE GLYCOLLIQUE.

Formation. Préparation. . . . .	1505
Propriétés. . . . .	1508
Glycollates. . . . .	1508
Dérivés glycolliques. . . . .	1511
Chlorure glycollique. . . . .	1511
Anhydride glycollique. . . . .	1511
Glycollide. . . . .	1512
Acide méthylglycollique. . . . .	1512
— éthylglycollique. . . . .	1513
— trichloréthylglycollique. . . . .	1513

Éthers dichloroglycoliques . . . . .	1513
Acide propylglycolique . . . . .	1514
— amylglycolique . . . . .	1514
Acide acétoglycolique . . . . .	1514
ACIDE DIGLYCOLIQUE . . . . .	1515
Diglycolates . . . . .	1516
<b>Bibliographie de l'acide glycolique et de ses dérivés . . . . .</b>	<b>1517</b>

## II

## ACIDES LACTIQUES OU OXYPROPIONIQUES.

I. ACIDE LACTIQUE ORDINAIRE . . . . .	1519
Formation . . . . .	1519
Préparation . . . . .	1521
Propriétés . . . . .	1522
Lactates . . . . .	1524
<b>Dérivés lactiques . . . . .</b>	<b>1526</b>
Acide dilactique ou lactyllactique . . . . .	1526
Lactide . . . . .	1527
Chlorure lactique . . . . .	1528
Acide méthyllactique . . . . .	1528
— éthyllactique . . . . .	1529
— nitrolactique . . . . .	1529
— acétolactique . . . . .	1530
Lactate d'éthylidène . . . . .	1531
Acide chlorolactique . . . . .	1531
— dichlorolactique . . . . .	1533
— trichlorolactique . . . . .	1533
— acétotrichlorolactique . . . . .	1535
— bromolactique . . . . .	1535
— dibromolactique . . . . .	1536
— tribromolactique . . . . .	1536
— iodolactique . . . . .	1537
II. ACIDE PARALACTIQUE . . . . .	1537
Paralactates . . . . .	1538
III. ACIDE ÉTHYLÈNE-LACTIQUE . . . . .	1539
Acide $\alpha$ -chlorolactique . . . . .	1541
— $\alpha$ -bromolactique . . . . .	1542
IV. ACIDE HYDRACRYLIQUE . . . . .	1542
Formation. Préparation . . . . .	1543
Hydracrylates . . . . .	1545
Acide dihydracrylique . . . . .	1546
<b>Bibliographie des acides lactiques . . . . .</b>	<b>1546</b>

## III

## ACIDES OXYBUTYRIQUES.

I. ACIDE OXYBUTYRIQUE NORMAL . . . . .	1550
Anhydride oxybutyrique . . . . .	1551

II. ACIDE $\alpha$ -OXYBUTYRIQUE. . . . .	1552
Acide méthyloxybutyrique. . . . .	1553
— éthyloxybutyrique. . . . .	1554
— bromoxybutyrique. . . . .	1555
III. ACIDE $\beta$ -OXYBUTYRIQUE. . . . .	1555
Acide éthoxybutyrique. . . . .	1556
— chloroxybutyrique. . . . .	1556
— bromoxybutyrique. . . . .	1558
IV. ACIDE OXYISOBUTYRIQUE. . . . .	1558
Historique. Formation. . . . .	1558
Préparation. . . . .	1560
Propriétés. . . . .	1560
Acide éthoxyisobutyrique. . . . .	1561
— monochloroxybutyrique. . . . .	1561
— dichloroxyisobutyrique. . . . .	1562
— trichloroxybutyrique. . . . .	1564
— chloroxybutyrique de Hörmann. . . . .	1564
— bromoxyisobutyrique . . . . .	1564
<b>Bibliographie des acides oxybutyriques. . . . .</b>	1565

## IV

## ACIDES OXYVALÉRIANIQUES.

I. ACIDE $\alpha$ -VALÉRIANIQUE. . . . .	1567
Acide trichloro- $\alpha$ -oxyvalérianique . . . . .	1568
— acétotrichlorovalérianique. . . . .	1569
— dibromochloroxyvalérianique. . . . .	1569
II. ACIDE $\gamma$ -OXYVALÉRIANIQUE. . . . .	1569
Anhydride $\gamma$ -oxyvalérianique. . . . .	1571
Acide bromoxyvalérianique. . . . .	1572
Divalolactone. . . . .	1572
III. ACIDE $\alpha$ -MÉTHYL- $\alpha$ -OXYBUTYRIQUE. . . . .	1572
<b>Dérivés chlorés. . . . .</b>	1573
Acide $\beta$ -chloro- $\alpha$ -méthyl- $\alpha$ -oxybutyrique. . . . .	1573
IV. ACIDE $\alpha$ -MÉTHYL- $\beta$ -OXYBUTYRIQUE. . . . .	1574
V. ACIDE $\alpha$ -OXYISOVALÉRIANIQUE. . . . .	1575
Anhydride valérolactique. . . . .	1577
Acide $\alpha$ -éthoxylisovalérianique. . . . .	1577
VI. ACIDE $\beta$ -OXYISOVALÉRIANIQUE. . . . .	1577
Historique. Préparation. . . . .	1577
Propriétés. . . . .	1578
VII. ACIDE DE HYELT. . . . .	1579
VIII. ACIDE CHLOROXYVALÉRIANIQUE. . . . .	1580
<b>Bibliographie des acides oxyvalérianiques. . . . .</b>	1580

## V

## ACIDES OXYCAPROÏQUES.

I. ACIDE LEUCIQUE. . . . .	1582
Préparation . . . . .	1582
Sels. . . . .	1583
II. ACIDE $\alpha$ -OXYCAPROÏQUE. . . . .	1584
III. ACIDE $\gamma$ -OXYCAPROÏQUE. . . . .	1585
Anhydride $\gamma$ -oxycaproïque. . . . .	1586
Dihexolactone . . . . .	1587
IV. ACIDE $\delta$ -OXYCAPROÏQUE. . . . .	1587
Anhydride $\delta$ -oxycaproïque. . . . .	1587
V. ACIDE $\alpha$ -OXYISOBUTYLACÉTIQUE. . . . .	1588
VI. ACIDE $\gamma$ -OXYISOCAPROÏQUE. . . . .	1589
Anhydride oxyisocaproïque. . . . .	1589
VII. ACIDE DIÉTHOXALIQUE. . . . .	1591
Historique. Préparation. . . . .	1591
Propriétés. . . . .	1592
Diéthoxalates. . . . .	1592
VIII. ACIDE $\alpha$ -ÉTHYL- $\beta$ -OXYBUTYRIQUE. . . . .	1593
IX. ACIDE $\alpha$ -ÉTHYL- $\gamma$ -OXYBUTYRIQUE. . . . .	1593
Anhydride $\alpha$ -éthyl- $\gamma$ -oxybutyrique. . . . .	1594
X. ACIDE $\alpha$ -MÉTHYL- $\gamma$ -OXYVALÉRIANIQUE. . . . .	1594
Anhydride $\alpha$ -méthyl- $\gamma$ -oxyvalérianique. . . . .	1595
XI. ACIDE $\beta$ -MÉTHYL- $\gamma$ -OXYVALÉRIANIQUE. . . . .	1595
XII. ACIDE PROPYLLACTIQUE. . . . .	1596
<b>Bibliographie des acides oxycaproïques. . . . .</b>	<b>1596</b>

## VI

## ACIDES OXYCENANTHYLIQUES.

I. ACIDE $\alpha$ -OXYCENANTHYLIQUE. . . . .	1598
II. ACIDE HYDROAMYLHYDROXALIQUE. . . . .	1599
III. ACIDE $\alpha$ -MÉTHYLÉTHYL- $\beta$ -OXYBUTYRIQUE. . . . .	1600
IV. ACIDE $\beta$ -MÉTHYLPROPYLÉTHYLÉNOLACTIQUE. . . . .	1600
V. ACIDE $\beta$ -DIÉTHYLÉNOLACTIQUE. . . . .	1601
VI. ACIDE $\alpha$ -ÉTHYL- $\gamma$ -OXYVALÉRIANIQUE. . . . .	1601
Anhydride $\alpha$ -éthyl- $\gamma$ -oxyvalérianique. . . . .	1602
VII. ACIDE OXYHEPTYLIQUE. . . . .	1602
Anhydride oxyheptylique. . . . .	1603
<b>Bibliographie des acides oxyheptyliques. . . . .</b>	<b>1603</b>

## VII

## ACIDES OXYCAPRYLIQUES.

I. ACIDE $\alpha$ -OXYCAPRYLIQUE. . . . .	1604
II. ACIDE DIPROPYLOXALIQUE. . . . .	1605
Acide dichlorodipropyloxalique. . . . .	1605
— tétrabromodipropyloxalique. . . . .	1606
III. ACIDE DIISOPROPYLOXALIQUE . . . . .	1606
IV. ACIDE OXYDIPROPYLACÉTIQUE. . . . .	1607
Acide tribromoxydipropylacétique. . . . .	1607
V. ACIDE $\alpha$ -DIÉTHYL- $\beta$ -OXYBUTYRIQUE. . . . .	1607
VI. ACIDE OXYOCTYLIQUE. . . . .	1608
VII. ACIDE $\gamma$ -DIÉTHYLOXYBUTYRIQUE. . . . .	1609
Anhydride $\gamma$ -diéthoxybutyrique. . . . .	1609
VIII. ACIDE $\alpha$ -MÉTHYLPROPYL- $\beta$ -OXYBUTYRIQUE. . . . .	1609
IX. ACIDE $\beta$ -MÉTHYL- $\alpha$ -ÉTHYL- $\gamma$ -VALÉRIANIQUE. . . . .	1610
Anhydride méthyléthylvalérianique. . . . .	1610
X. ACIDE DE FOSSEK. . . . .	1611
<b>Bibliographie des acides oxycapryliques. . . . .</b>	<b>1611</b>

## VIII

## ACIDES OXYNONYLIQUES.

I. ACIDE ÉTHYLISOAMYLOXALIQUE. . . . .	1612
II. ACIDE $\beta$ -DIPROPYLÉTHYLÉNOLACTIQUE. . . . .	1612
III. ACIDE $\beta$ -DIISOPROPYLÉTHYLÉNOLACTIQUE. . . . .	1613
<b>Bibliographie des acides oxynonyliques. . . . .</b>	<b>1613</b>

## IX

## ACIDES-ALCOOLS A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS.

I. ACIDES $C^{20}H^{30}O^6$ . . . . .	1614
Acide oxydécylique. . . . .	1614
II. ACIDES $C^{21}H^{34}O^6$ . . . . .	1615
Acide diisoamyloxalique. . . . .	1615
III. ACIDES $C^{26}H^{36}O^6$ . . . . .	1616
IV. ACIDES $C^{28}H^{38}O^6$ . . . . .	1616
Acide oxymyristique. . . . .	1616
V. ACIDES $C^{30}H^{30}O^6$ . . . . .	1617
VI. ACIDES $C^{32}H^{32}O^6$ . . . . .	1617
Acide tampicolique. . . . .	1617
VII. ACIDES $C^{34}H^{34}O^6$ . . . . .	1618
Acide oxymargarique. . . . .	1618



VIII. ACIDES $C^{36}H^{36}O^6$ . . . . .	1618
<i>Acide dibromoricinoléique</i> . . . . .	1619
— <i>tribromé</i> . . . . .	1619
— <i>tétrabromé</i> . . . . .	1619
IX. ACIDES $C^{42}H^{42}O^6$ . . . . .	1619
<i>Acide de Stürcke</i> . . . . .	1619
<b>Bibliographie des acides-alcools à équivalents élevés</b> . . . . .	1620

## CHAPITRE II

ACIDES  $C^{2n}H^{2n-2}O^4$ .

GÉNÉRALITÉS. . . . .	1621
----------------------	------

## I

ACIDES  $C^6H^4O^6$ .

I. ACIDE ACRYLLACTIQUE. . . . .	1627
II. ACIDE OXYACRYLIQUE. . . . .	1627
III. ACIDE PYRUVIQUE. . . . .	1629
Historique. Formation. . . . .	1629
Propriétés. . . . .	1631
Pyruvates. . . . .	1635
<i>Acide phénylhydrazine-pyruvique</i> . . . . .	1638
— <i>méthylphénylhydrazine-pyruvique</i> . . . . .	1639
— <i>crésylhydrazine-pyruvique</i> . . . . .	1639
— <i>méthyl-p-tolyldiazine-pyruvique</i> . . . . .	1640
— <i>éthyl-p-tolyldiazine-pyruvique</i> . . . . .	1640
<b>Dérivés chlorés</b> . . . . .	1641
<i>Acide dichloropyruvique</i> . . . . .	1641
<b>Dérivés bromés</b> . . . . .	1641
<i>Acide bromopyruvique</i> . . . . .	1641
— <i>dibromopyruvique</i> . . . . .	1642
— <i>tribromopyruvique</i> . . . . .	1643
<b>Bibliographie des acides <math>C^6H^4O^6</math></b> . . . . .	1643

## II

ACIDES  $C^8H^6O^6$ .

I. ACIDE OXYCROTONIQUE. . . . .	1645
II. ACIDE $\beta$ -OXYISOCROTONIQUE. . . . .	1645
III. ACIDE $\alpha$ -MÉTHYLGLYCIDIQUE. . . . .	1647
IV. ACIDE $\beta$ -MÉTHYLGLYCIDIQUE. . . . .	1648
V. ACIDE $\gamma$ -MÉTHYLGLYCIDIQUE. . . . .	1648
VI. ACIDE ÉPIHYDRINE-CARBONIQUE. . . . .	1649

VII. ACIDE PYRO-ITA-UVIQUE. . . . .	1650
VIII. ACIDE PROPYONYLFORMIQUE. . . . .	1650
IX. ACIDE ACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	1651
<b>Bibliographie des acides <math>C^8H^6O^6</math>.</b> . . . .	1652

## III

ACIDES  $C^{10}H^8O^6$ .

I. ACIDE BUTYRYLFORMIQUE. . . . .	1654
II. ACIDE ISOBUTYRYLFORMIQUE. . . . .	1654
III. ACIDE MÉTHYLACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	1655
IV. ACIDE $\beta$ -ACÉTYLPROPIONIQUE. . . . .	1655
Formation. Préparation. . . . .	1655
Propriétés. . . . .	1657
Acétylpropionates. . . . .	1658
Anhydrides lévuliques. . . . .	1658
Acide acétyllévulique. . . . .	1660
<b>Dérivés chlorés et bromés.</b> . . . .	1660
<i>Acide chlorolévulique.</i> . . . .	1660
— <i>dichlorolévulique.</i> . . . .	1661
— <i><math>\beta</math>-bromolévulique.</i> . . . .	1661
— <i>dibromolévulique.</i> . . . .	1662
— <i>tribromolévulique.</i> . . . .	1663
— <i>trichloracétyl-<math>\alpha\beta</math>-dibromopropionique.</i> . . . .	1663
V. ACIDE $\alpha$ -MÉTHYL- $\beta$ -OXYCROTONIQUE. . . . .	1663
VI. ACIDE PROPÉNYLGLYCOLLIQUE. . . . .	1664
Acide $\gamma$ -chloropropénylglcollique. . . . .	1664
VII. ACIDES DIMÉTHYLGLYCIDIQUES. . . . .	1665
VIII. ACIDE DE LIMPRICHT. . . . .	1666
IX. DÉRIVÉS CHLORÉ ET BROMÉ. . . . .	1666
<b>Bibliographie des acides <math>C^{10}H^8O^6</math>.</b> . . . .	1666

## IV

ACIDES  $C^{12}H^{10}O^6$ .

I. ACIDE DIMÉTHYLACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	1668
II. ACIDE ÉTHYLACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	1668
III. ACIDE PROPYONYLPROPIONIQUE. . . . .	1669
IV. ACIDE $\beta$ -ACÉTOBUTYRIQUE. . . . .	1669
V. ACIDE $\gamma$ -ACÉTOBUTYRIQUE. . . . .	1670
VI. ACIDE $\beta$ -ACÉTO-ISOBUTYRIQUE. . . . .	1671
VII. ACIDE TÉRELACTONIQUE. . . . .	1671
Anhydride téré lactonique. . . . .	1672
VIII. ACIDE OXYHYDROSORBIQUE. . . . .	1672
<b>Bibliographie des acides <math>C^{12}H^{10}O^6</math>.</b> . . . .	1672

## V

ACIDES  $C^{14}H^{12}O^6$ .

I. ACIDE $\alpha$ -DIMÉTHYL-LÉVULIQUE. . . . .	1674
Anhydride mésitonique. . . . .	1675
II. ACIDE MÉTHYLÉTHYLACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	1675
III. ACIDE PROPYLACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	1676
IV. ACIDE ISOPROPYLACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	1676
V. ACIDE $\alpha$ -ÉTHYL- $\beta$ -ACÉTOPROPIONIQUE. . . . .	1677
Anhydride éthylacétopropionique. . . . .	1678
VI. ACIDE $\alpha$ -ALLYL- $\beta$ -OXYBUTYRIQUE. . . . .	1678
<b>Bibliographie des acides <math>C^{14}H^{12}O^6</math>. . . . .</b>	1678

## VI

ACIDES  $C^{16}H^{14}O^6$ .

I. ACIDE DIÉTHYLACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	1679
II. ACIDE ISOBUTYLACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	1680
III. ACIDE MÉTHYLPROPYLACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	1680
IV. ACIDE OXYSUBÉRONIQUE. . . . .	1681
<b>Bibliographie des acides <math>C^{16}H^{14}O^6</math>. . . . .</b>	1682

## VII

ACIDES  $C^{18}H^{16}O^6$ .

I. ACIDE OXYÉTHÉNYLISOGENTHIQUE. . . . .	1683
II. ACIDE CAMPHOLACTONIQUE. . . . .	1684
Campholactone. . . . .	1684
<b>Bibliographie des acides <math>C^{18}H^{16}O^6</math>. . . . .</b>	1685

## VIII

ACIDES  $C^{20}H^{18}O^6$ .

I. ACIDE DIPROPYLACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	1686
II. ACIDE ISOVALÉRYL-ISOVALÉRIANIQUE. . . . .	1686
<b>Bibliographie des acides <math>C^{20}H^{18}O^6</math>. . . . .</b>	1687

## IX

ACIDES  $C^{2n}H^{2n-2}O^6$  A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS.

I. ACIDES $C^{22}H^{20}O^6$ . . . . .	1688
1° Acide heptylacétylacétique. . . . .	1688
2° Acide heptylacétylacétique secondaire. . . . .	1688

II. ACIDES $C^{24}H^{32}O^6$ .	1689
1° Acide octylacétylacétique.	1689
2° Acide diisobutylacétylacétique.	1689
III. ACIDES $C^{26}H^{34}O^6$ .	1690
Acide convolvulinique.	1690
IV. ACIDES $C^{28}H^{36}O^6$ .	1691
1° Acide oxyhypogéique.	1691
2° Acide jalapinique.	1691
V. ACIDES $C^{26}H^{34}O^6$ .	1693
1° Acide ricinoléique.	1693
<i>Historique. Préparation.</i>	1693
<i>Propriétés. Sels.</i>	1694
Acide ricinélaldique.	1695
Acide monobromoricinoléique.	1696
— dibromoricinélaldique.	1696
2° Acide oxyoléique.	1697
3° Acide iso-oxyoléique.	1697
4° Acide diheptylacétylacétique normal.	1698
VI. ACIDES $C^{40}H^{58}O^6$ .	1698
Acide dioctylacétylacétique.	1698
VII. ACIDES $C^{44}H^{62}O^6$ .	1699
Acide oxyérucique.	1699
APPENDICE AUX ACIDES $C^{2n}H^{2n-2}O^6$ .	1699
ACIDES DE DEMARÇAY.	1699
Acide hydroxytétraïque.	1699
— hydroxypentique.	1700
— hydroxyhexique.	1701
— isohydroxyhexique.	1701
— hydroxyheptique.	1701
Bibliographie des acides $C^{2n}H^{2n-2}O^6$ à équivalents élevés.	1701

## CHAPITRE III

ACIDES  $C^8H^4O^6$ .

GÉNÉRALITÉS.	1703
--------------	------

## I

ACIDES  $C^8H^4O^6$ .

I. ACIDE MUCOCHLORIQUE.	1705
II. ACIDE MUCOBROMIQUE.	1705
Aldéhyde mucobromique.	1708
Acide bromo-mucobromique.	1708
Dérivés azotés de l'acide mucobromique.	1708
Bibliographie des acides $C^8H^4O^6$ .	1710

## II

ACIDES  $C^{10}H^{10}O^6$ .

I. ACIDE TÉTRIQUE. . . . .	1714
Préparation. . . . .	1714
Propriétés. Sels. . . . .	1714
Dérivés bromés et chlorés. . . . .	1714
II. Acide acétylacrylique. . . . .	1715
Acide <i>o</i> -trichloracétylacrylique. . . . .	1715
— acétyltrichlorophénomalique. . . . .	1717
III. ACIDE HYDROPYROCONÉNIQUE. . . . .	1718
Bibliographie des acides $C^{10}H^{10}O^6$ . . . . .	1718

## III

ACIDES  $C^{12}H^8O^6$ .

I. ACIDE OXYSORBIQUE. . . . .	1720
II. ACIDE ÉTHYLÈNE-ACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	1721
III. ACIDE ÉTHYLIDÈNE-ACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	1721
Éther trichloréthylidène-acétylacétique. . . . .	1722
IV. ACIDE PENTIQUE. . . . .	1722
Formation. Préparation. . . . .	1722
Propriétés. Sels. . . . .	1723
Bibliographie des acides $C^{12}H^8O^6$ . . . . .	1724

## IV

ACIDES  $C^{14}H^{10}O^6$ .

I. ACIDE HEXIQUE. . . . .	1725
II. ACIDE ISOHEXIQUE. . . . .	1725
III. ACIDE ALLYLACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	1726
IV. ACIDE OXYMÉSITÈNE-CARBONIQUE. . . . .	1727
Anhydride oxymésitène-carbonique. . . . .	1727
V. ACIDE TRIMÉTHYLENACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	1728
VI. ACIDE PROPYLENACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	1729
Bibliographie des acides $C^{14}H^{10}O^6$ . . . . .	1729

## V

ACIDES  $C^{16}H^{12}O^6$ .

I. ACIDE HEPTIQUE. . . . .	1730
II. ACIDE DIALLYLOXALIQUE. . . . .	1730
III. ACIDE $\beta$ -MÉTHYLLALLYLACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	1732

IV. ACIDE ISOBUTYLIDENACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	1732
<b>Bibliographie des acides <math>C^{16}H^{12}O^6</math>. . . . .</b>	<b>1732</b>

## VI

ACIDES  $C^{2n}H^{2n-4}O^6$  A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS.

I. ACIDE ISOAMYLIDENACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	1733
II. ACIDE OXYCAMPHIQUE. . . . .	1733
III. ACIDE RANGIFORMIQUE. . . . .	1734
IV. ACIDE LICHENSTÉARIQUE. . . . .	1734
V. ACIDE RICINOSTÉARIQUE. . . . .	1735
ACIDES DE DEMARÇAY. . . . .	1736
Acide oxytétrique (mésaconique). . . . .	1737
— oxypentique. . . . .	1739
— oxyhexique normal. . . . .	1740
— isohexique. . . . .	1740
— oxyheptique. . . . .	1741
<b>Bibliographie des acides <math>C^{2n}H^{2n-4}O^6</math> à équivalents élevés. . . . .</b>	<b>1741</b>

## CHAPITRE IV

ACIDES  $C^{2n}H^{2n-6}O^6$ .

## I

ACIDES  $C^{10}H^4O^6$ .

I. ACIDE PYROMUCIQUE. . . . .	1742
Historique. Formation. . . . .	1742
Préparation. . . . .	1743
Propriétés. . . . .	1743
Pyromucates. . . . .	1744
<b>Dérivés bromés. . . . .</b>	<b>1745</b>
Tétrabromure pyromucique. . . . .	1745
Acides monobromopyromuciques . . . . .	1745
— dibromopyromuciques. . . . .	1747
— tribromopyromucique. . . . .	1750
— nitropyromucique. . . . .	1751
II. ACIDE ISOPYROMUCIQUE. . . . .	1752
III. ACIDE $\beta$ -PYROMUCIQUE. . . . .	1752
IV. ACIDE PYROMÉCONIQUE. . . . .	1753
Préparation. Propriétés . . . . .	1753
Pyroméconates. . . . .	1754
<b>Dérivés de l'acide pyroméconique. . . . .</b>	<b>1755</b>
Chlorhydrate pyroméconique. . . . .	1755
Sulfate pyroméconique. . . . .	1755

<i>Acide acétylpyroméconique</i> . . . . .	1756
— <i>bromopyroméconique</i> . . . . .	1756
— <i>iodopyroméconique</i> . . . . .	1756
— <i>nitrosopyroméconique</i> . . . . .	1757
— <i>nitrosodipyroméconique</i> . . . . .	1757
<b>Bibliographie des acides <math>C^{10}H^4O^6</math></b> . . . . .	1758

## II

ACIDES  $C^{12}H^6O^6$ .

I. ACIDE MÉTHYLPYROMUCIQUE . . . . .	1759
II. ACIDE CARBACÉTACÉTIQUE . . . . .	1760
<b>Bibliographie des acides <math>C^{12}H^6O^6</math></b> . . . . .	1760

## III

ACIDES  $C^{14}H^8O^6$ .

I. ACIDE PYROTRITARTRIQUE . . . . .	1760
Historique. Préparation . . . . .	1760
Propriétés . . . . .	1762
<b>Dérivés bromés</b> . . . . .	1763
<i>Acide tétrabromopyrotritartrique</i> . . . . .	1763
— <i>pentabromopyrotritartrique</i> . . . . .	1764
II. ACIDE FURFUROPROPIONIQUE . . . . .	1764
III. ACIDE HYDROXYBENZOÏQUE . . . . .	1765
<b>Bibliographie des acides <math>C^{14}H^8O^6</math></b> . . . . .	1765

## IV

ACIDES  $C^{16}H^{10}O^6$ .

ACIDE MÉTHYLUVIQUE . . . . .	1766
------------------------------	------

## V

ACIDES  $C^{16}H^{12}O^6$ .

ACIDE FURFUROVALÉRIANIQUE . . . . .	1767
<b>Bibliographie</b> . . . . .	1767

## VI

ACIDES  $C^{20}H^{14}O^6$ .

ACIDE DIALLYLACÉTYLACÉTIQUE . . . . .	1767
<b>Bibliographie</b> . . . . .	1768

## VII

ACIDES  $C^{22}H^{16}O^6$ .

ACIDE CAMPHOCARBONIQUE. . . . .	1768
Préparation. . . . .	1768
Propriétés. . . . .	1769
Camphocarbonates. . . . .	1770
Anhydrides camphocarboniques. . . . .	1770
Acide chlorocamphocarbonique. . . . .	1771
— bromocamphocarbonique. . . . .	1771
<b>Bibliographie.</b> . . . .	1771

## VIII

ACIDES  $C^{16}H^{14}O^6$ .

I. ACIDE DIVALÉRYLENDIVALÉRIANIQUE. . . . .	1772
II. ACIDE PYROLITHOFELLIQUE. . . . .	1773
III. ACIDE DICHROMATIQUE. . . . .	1773
<b>Bibliographie.</b> . . . .	1773

## CHAPITRE V

ACIDES  $C^{22}H^{22}O^6$ .

GÉNÉRALITÉS. . . . .	1774
----------------------	------

## I

ACIDES  $C^{14}H^6O^6$ .

I. ACIDE FURFURACRYLIQUE. . . . .	1777
Acide bromofurfuracrylique. . . . .	1778
— dibromofurfuracrylique. . . . .	1778
II. ACIDE SALICYLIQUE. . . . .	1779
Formation. Préparation. . . . .	1779
Propriétés. . . . .	1782
Salicylates. . . . .	1785
<b>Anhydrides salicyliques.</b> . . . .	1790
Acide salicylosalicylique. . . . .	1790
— trisalicylosalicylique. . . . .	1790
— heptasalicylosalicylique. . . . .	1791
Salicylide. . . . .	1791
Tétrasalicylide. . . . .	1792
Acide acétosalicylique. . . . .	1792
— salicyloxyacétique. . . . .	1792
— benzosalicylique. . . . .	1793



<b>Dérivés chlorés.</b> . . . .	1793
1° Acide chlorosalicylique. . . . .	1793
2° — p-chlorosalicylique. . . . .	1794
3° — (a-)m-chlorosalicylique. . . . .	1795
Acide dichlorosalicylique. . . . .	1796
<b>Dérivés bromés.</b> . . . .	1798
Acides monobromosalicyliques. . . . .	1798
Anhydride bromosalicylique. . . . .	1799
Acides dibromosalicyliques. . . . .	1800
Acide tribromosalicylique. . . . .	1801
<b>Dérivés iodés.</b> . . . .	1802
Acides iodosalicyliques. . . . .	1802
Acide diiodosalicylique. . . . .	1803
— triiodosalicylique . . . . .	1804
— chloriodosalicylique. . . . .	1805
<b>Dérivés nitrés.</b> . . . .	1805
Acides mononitrosalicyliques. . . . .	1805
Acide dinitrosalicylique. . . . .	1809
— chloronitrosalicylique . . . . .	1810
— chlorodinitrosalicylique . . . . .	1811
Acides bromonitrosalicyliques . . . . .	1811
— iodonitrosalicyliques . . . . .	1813
<b>III. ACIDE MÉTA-OXYBENZOÏQUE.</b> . . . .	1814
Formation. Préparation. . . . .	1814
Propriétés. . . . .	1815
Oxybenzoates. . . . .	1816
Acide méthoxybenzoïque. . . . .	1817
— acétoxybenzoïque. . . . .	1817
— phénoxyacétique-m-carbonique. . . . .	1818
Chlorure oxybenzoïque. . . . .	1818
Acide méta-carboxylphényl-o-phosphorique. . . . .	1818
<b>Anhydrides oxybenzoïques.</b> . . . .	1819
1° Di-m-oxybenzoïde. . . . .	1819
2° Octométhoxybenzoïde . . . . .	1819
<b>Dérivés bromés, iodés et nitrés.</b> . . . .	1819
Acide tribromoxybenzoïque. . . . .	1819
— iodoxybenzoïque. . . . .	1820
Acides nitroxybenzoïques. . . . .	1820
Acide trinitro-oxybenzoïque. . . . .	1823
— iodonitro-oxybenzoïque . . . . .	1823
<b>IV. ACIDE PARA-OXYBENZOÏQUE.</b> . . . .	1824
Formation. Préparation. . . . .	1824
Propriétés. . . . .	1826
Paroxybenzoates. . . . .	1826
<b>Anhydrides paroxybenzoïques.</b> . . . .	1828
1° Anhydride p-oxybenzoïque. . . . .	1828
2° Para-oxybenzide. . . . .	1828
3° Acide p-oxybenzoyl-p-oxybenzoïque. . . . .	1829

4° Acide diparoxybenzoïque-p-oxybenzoïque. . . . .	1830
5° Tétrap-oxybenzoïde. . . . .	1830
Acide acétoxybenzoïque. . . . .	1831
— p-oxybenzoïque. . . . .	1831
<b>Acide anisique. . . . .</b>	1831
Formation. Préparation. . . . .	1831
Anisates. . . . .	1833
<b>PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'ACIDE PARA-OXYBENZOÏQUE. . . . .</b>	1835
Acide fluo-anisique. . . . .	1835
<b>Dérivés chlorés. . . . .</b>	1836
Acides chloro-p-oxybenzoïques. . . . .	1836
— dichloro-p-oxybenzoïques. . . . .	1837
Acide dichloranisique. . . . .	1837
<b>Dérivés bromés. . . . .</b>	1838
Acide bromo-p-oxybenzoïque. . . . .	1838
— m-bromanisique. . . . .	1838
— dibromoxybenzoïque. . . . .	1839
— bibromanisique. . . . .	1840
<b>Dérivés iodés. . . . .</b>	1841
Acide m-iodo-p-oxybenzoïque. . . . .	1841
— m-iodanisique. . . . .	1842
— diiodo-p-oxybenzoïque. . . . .	1842
<b>Dérivés nitrés. . . . .</b>	1843
Acide m-nitro-p-oxybenzoïque. . . . .	1843
— m-nitranisique. . . . .	1844
— (v)-m-dinitro-p-oxybenzoïque. . . . .	1846
— dinitranisique. . . . .	1846
— dinitro-éthoxybenzoïque. . . . .	1847
— bromonitro-anisique. . . . .	1847
— iodonitro-p-oxybenzoïque. . . . .	1848
<b>Bibliographie de l'acide salicylique et de ses isomères. . . . .</b>	1848

## II

ACIDES  $C^{16}H^{10}O^6$ .

<b>I. ACIDES GRAS. . . . .</b>	1852
1° Acide méthylfurfuracrylique. . . . .	1852
2° — furfurquarténylique. . . . .	1852
<b>II. ACIDES-ALCOOLS. . . . .</b>	1853
1° Acide o-oxy méthylbenzoïque. . . . .	1853
2° — p-oxy méthylbenzoïque. . . . .	1854
3° Acides phénylglycoliques. . . . .	1854
Formobenzoylates. . . . .	1857
Acide phénylméthoxyacétique. . . . .	1858
— phényléthoxyacétique. . . . .	1858
— phényloxyphénylacétique. . . . .	1859
Chloratide formobenzoylique. . . . .	1859

<b>Dérivés nitrés.</b> . . . . .	1860
Acide formobenzoylique gauche. . . . .	1861
— formobenzoylique droit. . . . .	1861
<b>III. ACIDES-PHÉNOLS</b> . . . . .	1862
1° Acide o-oxy-o-toluique. . . . .	1862
2° — (a-)m-oxy-o-toluique. . . . .	1862
3° — p-oxy-o-toluique. . . . .	1863
4° — (v-)m-oxy-o-toluique. . . . .	1864
5° — (a-)o-oxy-m-toluique. . . . .	1865
6° — (s-)m-oxy-m-toluique. . . . .	1866
Acide trinitro-oxytoluique. . . . .	1868
7° — p-oxy-m-toluique. . . . .	1869
Acide nitro-oxy-toluique. . . . .	1870
8° — (v-)o-oxy-m-toluique. . . . .	1871
9° — o-oxy-p-toluique. . . . .	1871
10° — m-oxy-p-toluique. . . . .	1872
11° — o-oxyphénylacétique. . . . .	1874
12° — m-oxyphénylacétique. . . . .	1874
13° — p-oxyphénylacétique. . . . .	1875
<b>Bibliographie des acides oxytoluiques et de leurs isomères.</b> . . . .	1877

## III

ACIDES  $C^{18}H^{10}O^6$ .

<b>I. ACIDE FURFURANGÉLIQUE.</b> . . . . .	1879
<b>II. ACIDES-ALCOOLS.</b> . . . . .	1879
1° Acide acétophénone-hydroxycarbonique. . . . .	1879
Anhydride acétophénone-hydroxycarbonique. . . . .	1880
2° Acide phényl- $\alpha$ -lactique. . . . .	1880
Acide phényl- $\beta$ -bromolactique. . . . .	1881
Acides nitrophényl-lactiques. . . . .	1881
— nitrophénylchlorolactiques. . . . .	1881
Acide o-nitrophénylbromolactique. . . . .	1882
3° Acide phényl- $\beta$ -lactique. . . . .	1882
Acide acétylphényllactique. . . . .	1883
— phényl- $\alpha$ -chlorolactique. . . . .	1884
— phénylbromolactique. . . . .	1885
— phényldibromolactique. . . . .	1886
— $\alpha$ -iodophényllactique. . . . .	1886
Acides nitrophényllactiques. . . . .	1886
Anhydride o-nitro- $\beta$ -phényllactique. . . . .	1887
Acide m-nitro- $\beta$ -phényllactique. . . . .	1888
Lactone méitanitré. . . . .	1888
Acide p-nitro- $\beta$ -phényllactique. . . . .	1889
Lactone paranitré. . . . .	1889
Acide p-nitrophénylnitrolactique. . . . .	1890
Acides nitrophénylchlorolactiques. . . . .	1890
Acide o-nitrophénylbromolactique. . . . .	1891

4° Acide atrolactique. . . . .	1891
<i>Acide dibromatrolactique.</i> . . . .	1892
5° Acide tropique. . . . .	1893
<i>Acide chlorotropique.</i> . . . .	1894
6° Acide méta-méthylglycollique. . . . .	1894
7° — para-méthylglycollique. . . . .	1895
III. ACIDES-PHÉNOLS. . . . .	1895
1° Acides éthylphénolcarboniques. . . . .	1895
2° Acide o-oxy-mésitylénique. . . . .	1896
3° — p-oxy-mésitylénique. . . . .	1897
4° — (s)-oxy-p-xylique. . . . .	1898
5° Acides oxyxyliques. . . . .	1898
6° Acide xylétique. . . . .	1900
7° — o-hydrocoumarique ou mélilotique. . . . .	1900
<i>Anhydride mélilotique.</i> . . . .	1903
<i>Mélilotol.</i> . . . .	1904
<i>Acides bromomélilotiques.</i> . . . .	1904
<i>Acide iodomélilotique.</i> . . . .	1905
— <i>dinitromélilotique.</i> . . . .	1906
8° Acide méta-hydrocoumarique. . . . .	1906
<i>Acide hydrométhyl-m-coumarique.</i> . . . .	1907
9° Acide para-hydrocoumarique. . . . .	1907
<i>Acide hydrométhylparacoumarique.</i> . . . .	1908
— <i>dibromhydrocoumarique.</i> . . . .	1909
— <i>méthyl-p-hydrocoumarique dibromé.</i> . . . .	1910
— <i>tribromhydrocoumarique.</i> . . . .	1910
— <i>tribromométhyl-p-coumarique.</i> . . . .	1911
— <i>nitrohydrocoumarique.</i> . . . .	1911
— <i>dinitro-p-hydrocoumarique.</i> . . . .	1912
— <i>dinitrométhylhydro-p-coumarique.</i> . . . .	1913
— <i>dinitroéthylhydro-p-coumarique.</i> . . . .	1913
10° Acide phlorétique. . . . .	1914
<i>Phlorétates.</i> . . . .	1915
<i>Acide méthylphlorétique.</i> . . . .	1917
— <i>éthylphlorétique.</i> . . . .	1918
<i>Phloroglucide.</i> . . . .	1918
<i>Triphlorétide.</i> . . . .	1918
<i>Acide dibromophlorétique.</i> . . . .	1919
<i>Acides dinitrophlorétiques.</i> . . . .	1919
<i>Acide sulfophlorétique.</i> . . . .	1921
11° Acide isophlorétique. . . . .	1921

ACIDES  $C^{18}H^{10}O^6$  NON CLASSÉS.

I. ACIDE ALORCINIQUE. . . . .	1922
<i>Anhydride alorcinique.</i> . . . .	1923
II. ACIDE USNÉTIQUE. . . . .	1923
Bibliographie des acides $C^{18}H^{10}O^6$ . . . . .	1924

## IV

ACIDES  $C^{20}H^{12}O^6$ .

I. ACIDES-ALCOOLS. . . . .	1926
1° Acide para-oxypropylbenzoïque . . . . .	1926
<i>Acides nitro-oxypropylbenzoïques.</i> . . . .	1927
2° Acide oxypropylphénylformique. . . . .	1929
3° — méta-oxypropylbenzoïque. . . . .	1929
4° — phényloxybutyrique. . . . .	1930
<i>Anhydride phényloxybutyrique.</i> . . . .	1931
5° Acide méthylbenzylglycollique. . . . .	1931
<i>Acide dibromométhyl-atrolactique.</i> . . . .	1932
6° Acide $\alpha$ -méthyl- $\beta$ -phényllactique. . . . .	1932
7° — para-xylyloxyacétique. . . . .	1933
II. ACIDES-PHÉNOLS. . . . .	1933
1° Acide ortho-propylphénolcarbonique. . . . .	1933
2° — para-propylphénolcarbonique. . . . .	1934
3° — iso-oxycuminique. . . . .	1934
4° — thymo-oxycuminique. . . . .	1935
<i>Acide dibromo-thymo-oxycuminique.</i> . . . .	1937
5° Acide méta- $\beta$ -oxycuminique. . . . .	1937
6° — ortho-isopropylphénolcarbonique. . . . .	1937
7° — cumophénolcarbonique. . . . .	1938
8° — éthylméthylsalicylique. . . . .	1938
9° — oxydurylique. . . . .	1939
10° — ortho-oxyphénylbutyrique. . . . .	1939
<i>Acide dibromoxyphényldibromobutyrique.</i> . . . .	1940
<b>Bibliographie des acides <math>C^{20}H^{12}O^6</math>.</b> . . . .	1940

## V

ACIDES  $C^{23}H^{14}O^6$ .

I. ACIDES-ALCOOLS. . . . .	1942
1° Acide para-propylphénylglycollique. . . . .	1942
2° — $\alpha$ -benzyl- $\beta$ -oxybutyrique. . . . .	1942
3° — $\alpha$ -phényl- $\gamma$ -oxyvalérianique. . . . .	1943
4° — phényloxypropionalique. . . . .	1943
<i>Acide acétylphényloxypropionalique.</i> . . . .	1944
<i>Anhydride méthylphényloxypropionalique.</i> . . . .	1945
<i>Acide isobutyryloxypropionalique.</i> . . . .	1945
II. ACIDES-PHÉNOLS. . . . .	1946
1° Acide ortho-thymotique. . . . .	1946
<i>Anhydride thymotique.</i> . . . .	1946
2° Acide cyménotique. . . . .	1947
3° — isobutylsalicylique. . . . .	1947
4° — carvacrotique. . . . .	1948

5° Acide para-carvacrotique. . . . .	1949
6° — para-thymotique. . . . .	1949
7° — oxyphénylvalérianique. . . . .	1950
<b>Bibliographie des acides C<sup>22</sup>H<sup>44</sup>O<sup>6</sup>. . . . .</b>	<b>1950</b>

## VI

ACIDES C<sup>24</sup>H<sup>46</sup>O<sup>6</sup> et C<sup>30</sup>H<sup>52</sup>O<sup>6</sup>.

1° Acide para-cuménylacrylique. . . . .	1951
Acide <i>ortho</i> -nitro-cuményllactique. . . . .	1951
Anhydride <i>p</i> -isopropyl- <i>o</i> -nitrophényllactique. . . . .	1951
2° Acide para-cymyl-glycollique. . . . .	1952
3° — d'Erdmann. . . . .	1953
ACIDE ALANTIQUE. . . . .	1953
<b>Bibliographie. . . . .</b>	<b>1954</b>

## CHAPITRE VI.

ACIDES C<sup>16</sup>H<sup>16-18</sup>O<sup>6</sup>.

GÉNÉRALITÉS. . . . .	1955
----------------------	------

## I

ACIDES C<sup>16</sup>H<sup>16</sup>O<sup>6</sup>.

I. ACIDE BENZOYLFORMIQUE. . . . .	1957
Acide <i>nitrobenzoylformique</i> . . . . .	1960
— <i>phénylisonitroso-acétique</i> . . . . .	1962
II. ACIDE ORTHO-ALDÉHYDOPHTALIQUE. . . . .	1962
Acétylphthalide. . . . .	1963
III. ACIDE TÉRÉPHTALALDÉHYDIQUE. . . . .	1964
Acides nitrotéréphtalaldéhydiques. . . . .	1965
<b>Bibliographie des acides C<sup>16</sup>H<sup>16</sup>O<sup>6</sup>. . . . .</b>	<b>1966</b>

## II

ACIDES C<sup>18</sup>H<sup>18</sup>O<sup>6</sup>.

I. ACIDE ORTHOCOUMARIQUE. . . . .	1967
Orthocoumarates. . . . .	1968
Acides méthyl- <i>o</i> -coumariques. . . . .	1970
— éthyl- <i>o</i> -coumariques. . . . .	1971
Acide acétocoumarique. . . . .	1972
— <i>o</i> -coumaroxyacétique. . . . .	1973
Anhydride coumaroxyacétique. . . . .	1973

COUMARINE. . . . .	1974
Historique. Synthèse. Préparation. . . . .	1974
Propriétés. . . . .	1975
<b>Dérivés de la coumarine. . . . .</b>	<b>1976</b>
Dicoumarine. . . . .	1976
Coumarine méliotique. . . . .	1977
Chlorure de coumarine. . . . .	1978
Bromure de coumarine. . . . .	1978
Coumaroxime. . . . .	1978
Dihydrocoumarine. . . . .	1979
Coumarine phénylhydrazine. . . . .	1979
Thiocoumarines. . . . .	1980
Chlorocoumarines. . . . .	1980
Bromocoumarines. . . . .	1981
Nitrocoumarine. . . . .	1982
Dibromonitrocoumarine. . . . .	1984
Acide bromocoumarique. . . . .	1984
— (a-)m-nitrocoumarique. . . . .	1985
— dinitrocoumarique. . . . .	1985
<b>II. ACIDE MÉTACOUMARIQUE. . . . .</b>	<b>1986</b>
Acide méthyl-m-coumarique. . . . .	1986
— acétyl-m-coumarique. . . . .	1987
— phénoxyacétique-m-acrylique. . . . .	1987
<b>III. ACIDE PARA-COUMARIQUE. . . . .</b>	<b>1988</b>
Acide méthyl-p-coumarique. . . . .	1989
— acétyl-p-coumarique. . . . .	1990
— phénoxyacétique-p-acrylique. . . . .	1990
<b>IV. ACIDE HYDROCOUMARILIQUE. . . . .</b>	<b>1991</b>
<b>V. ACIDE <math>\alpha</math>-PHÉNOXYACRYLIQUE. . . . .</b>	<b>1991</b>
Acide $\alpha$ -phénoxyalcinnamique. . . . .	1992
— thiophényloxyacrylique. . . . .	1992
Acides nitrosulphydrylcinnamiques. . . . .	1993
<b>VI. ACIDE <math>\beta</math>-PHÉNYLOXYACRYLIQUE. . . . .</b>	<b>1993</b>
Acides nitrophényloxyacryliques. . . . .	1994
<b>VII. ACIDE PHÉNYLPYRUVIQUE. . . . .</b>	<b>1995</b>
<b>VIII. ACIDE ORTHO-ACÉTYLBENZOÏQUE. . . . .</b>	<b>1996</b>
Anhydride o-acétylbenzoïque. . . . .	1997
Acide diacétophénone-carbonique. . . . .	1998
Anhydride acéto-acétylbenzoïque. . . . .	1998
Acide trichloracétylbenzoïque. . . . .	1998
— bromacétylbenzoïque. . . . .	1999
— tribromacétylbenzoïque. . . . .	1999
<b>IX. ACIDE PARA-ACÉTYLBENZOÏQUE. . . . .</b>	<b>2000</b>
<b>X. ACIDE ORTHO-TOLUYLCARBONIQUE. . . . .</b>	<b>2001</b>
Acide méthyl-o-tolindolcarbonique. . . . .	2002
— acétylméthylisatique. . . . .	2002

XI. ACIDE PARA-TOLYLGLYOXYLIQUE. . . . .	2002
XII. ACIDE BENZOYLACÉTIQUE. . . . .	2004
Acide para-nitrobenzoylacétique. . . . .	2005
— cyanobenzoylacétique. . . . .	2007
XIII. ACIDE PHÉNYLFORMYLACÉTIQUE. . . . .	2007
<b>Bibliographie des acides coumariques et de leurs isomères. . . . .</b>	<b>2008</b>

## III

ACIDES  $C^{20}H^{10}O^6$ .

I. ACIDE ÉTHYLBENZOYLFORMIQUE. . . . .	2010
II. ACIDE ORTHO-PROPIOCOUMARIQUE. . . . .	2011
Acide méthylpropiocoumarique. . . . .	2011
— $\beta$ -éthylpropiocoumarique. . . . .	2012
$\beta$ -propiocoumarine. . . . .	2012
Dibromopropiocoumarine. . . . .	2012
Acide sulfopropiocoumarique. . . . .	2013
III. ACIDE ORTHO- $\beta$ -MÉTHYLCOUMARIQUE. . . . .	2013
IV. ACIDE HOMOCOUMARIQUE. . . . .	2013
V. ACIDE PROPIO-P-COUMARIQUE. . . . .	2014
VI. ACIDE PROPÉNYLSALICYLIQUE. . . . .	2014
Acide poly-p-propénysalicylique. . . . .	2014
VII. ACIDE PHÉNYL- $\alpha$ -OXYCROTONIQUE. . . . .	2015
VIII. ACIDE ORTHO-PROPIOPHÉNONE-CARBONIQUE. . . . .	2016
Anhydride propiophénone-carbonique. . . . .	2017
IX. ACIDE ORTHO-XYLYLGLYOXYLIQUE. . . . .	2017
X. ACIDE PARA-XYLYLGLYOXYLIQUE. . . . .	2018
XI. ACIDE MÉTHYLBENZOYLACÉTIQUE. . . . .	2019
XII. ACIDE $\beta$ -BENZOYLPROPIONIQUE. . . . .	2019
XIII. ACIDE PHÉNYLACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	2021
XIV. ACIDE PARA-ALDÉHYDOCINNAMIQUE. . . . .	2022
XV. ACIDE ORTHO-P-DIMÉTHYLPHÉNYLGLYOXYLIQUE. . . . .	2022
<b>Bibliographie des acides <math>C^{20}H^{10}O^6</math>. . . . .</b>	<b>2023</b>

## IV

ACIDES  $C^{22}H^{12}O^6$ .

I. ACIDE DIMÉTHYLCOUMARIQUE. . . . .	2024
II. ACIDE ORTHO-BUTYROCOUMARIQUE. . . . .	2024
Anhydride butyrocoumarique. . . . .	2025
Acides méthylbutyrocoumariques. . . . .	2025
III. ACIDE PARA-BUTYROCOUMARIQUE. . . . .	2026



IV. ACIDE PHÉNYLACÉTOPROPIONIQUE. . . . .	2026
V. ACIDE PARA-TOLUYL- $\beta$ -BROPIONIQUE. . . . .	2027
VI. ACIDE DIMÉTHYLBENZOYLACÉTIQUE. . . . .	2027
VII. ACIDE ÉTHYLBENZOYLACÉTIQUE. . . . .	2028
VIII. ACIDE BENZYLACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	2028
IX. ACIDE ISOBUTYRYLBENZOÏQUE. . . . .	2029
Anhydride isobutyrylbenzoïque. . . . .	2029
X. ACIDE $\gamma$ -BENZOYBUTYRIQUE. . . . .	2030
XI. ACIDE ANISYL-ISOCROTONIQUE. . . . .	2030
Acide anisyl dibromobutyrique. . . . .	2031
XII. ACIDE O-OXYPHÉNYLMÉTHYLSOCROTONIQUE. . . . .	2031
XIII. ACIDE BENZYLACÉTONE-D-CARBONIQUE. . . . .	2032
<b>Bibliographie des acides <math>C^{23}H^{13}O^6</math>.</b> . . . .	2032

## V

ACIDES  $C^{24}H^{14}O^6$ .

I. ACIDE PROPYLBENZOYLACÉTIQUE. . . . .	2033
II. ACIDE-ISOPROPYLBENZOYLACÉTIQUE. . . . .	2033
III. ACIDE-VALÉRIANOGOMARIQUE. . . . .	2033
Valérylcoumarine. . . . .	2033
IV. ACIDE ORTHO-OXYCUMÉNYLACRYLIQUE. . . . .	2034
V. ACIDE-MÉTA-CUMÉNYLACRYLIQUE. . . . .	2034
VI. ACIDE PARA-CYNYLGLYXYLIQUE. . . . .	2035
VII. ACIDE MÉTHYLBENZOYLFORMIQUE. . . . .	2036
VIII. ACIDE DIMÉTHYLBENZOYLPROPIONIQUE. . . . .	2036
IX. ACIDE PARA-XYLYL- $\gamma$ -KÉTONE-CARBONIQUE. . . . .	2037
X. ACIDE (A')TÉTRAMÉTHYLPHÉNYLGLYXYLIQUE. . . . .	2037
XI. ACIDE (S')TÉTRAMÉTHYLGLYXYLIQUE. . . . .	2038
XII. ACIDE MÉTHYLBENZYLACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	2039
<b>Bibliographie des acides <math>C^{24}H^{14}O^6</math>.</b> . . . .	2039

## VI

ACIDES  $C^{26}H^{16}O^6$  et  $C^{28}H^{18}O^6$ .

I. ACIDE DIÉTHYLBENZOYLACÉTIQUE. . . . .	2040
II. ACIDE-ISOBUTYLBENZOYLACÉTIQUE. . . . .	2040
III. ACIDE-ORTHO-MÉTHYL-P-PROPYLCOMARIQUE. . . . .	2040
Ortho-méthyl-p-propylcoumarine. . . . .	2041
IV. ACIDE PARA-THYMÁCRYLIQUE. . . . .	2041
Acide méthyl-p-thymacrylique. . . . .	2041

V. ACIDE PSEUDOCUMYL- $\gamma$ -ACÉTONE-CARBONIQUE. . . . .	2042
VI. ACIDE CUMYL- $\gamma$ -ACÉTONE-CARBONIQUE. . . . .	2042
VII. ACIDE ÉTHYLBENZYLACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	2042
Bibliographie. . . . .	2043

## VII

ACIDES  $C^{30}H^{30}O^6$ .

I. ACIDE PIPITZAHŌIQUE. . . . .	2044
Acide acétylpipitzahŏique. . . . .	2045
— ortho-toluidopipitzahŏique. . . . .	2045
Pérérozonoxime. . . . .	2045
Acide oxypipitzahŏique. . . . .	2045
Pérézinone. . . . .	2046
II. ACIDE SANTONEUX. . . . .	2046
Acide éthylsantoneux. . . . .	2047
III. ACIDE ISOSANTONEUX. . . . .	2047
Acide éthylisosantoneux. . . . .	2048
IV. ACIDE DIÉTHYLBENZYLACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	2048
Acide BENZOYLXYLIQUE. . . . .	2049
Bibliographie des acides $C^{30}H^{30}O^6$ et $C^{32}H^{32}O^6$ . . . . .	2049

## CHAPITRE VII

ACIDES  $C^{48}H^{48}O^6$ .

## I

ACIDES  $C^{48}H^{48}O^6$ .

ACIDE COUMARILIQUE. . . . .	2050
Acide méthylcoumarilique. . . . .	2051
— bromocoumarilique. . . . .	2051
— méthylbromocoumarilique. . . . .	2052

## II

ACIDES  $C^{50}H^{50}O^6$ .

I. ACIDE CINNAMYLFORMIQUE. . . . .	2052
Acide ortho-cinnamylformique. . . . .	2053
II. ACIDE BENZOYLACRYLIQUE. . . . .	2053
Bromure benzoylacrylique. . . . .	2054

III. ACIDE PARA-ALDÉHYDOCINNAMIQUE. . . . .	2054
Acide méta-nitro-p-aldéhydocinnamique. . . . .	2055
IV. ACIDE $\beta$ -MÉTHYLCOUMARILIQUE. . . . .	2055
Acide nitrométhylcoumarilique. . . . .	2056
V. ACIDE PHÉNYLACÉTYLÈNE-GLYCOLLIQUE. . . . .	2057

## III

ACIDES  $C^{22}H^{10}O^6$ .

I. ACIDE ÉTHYLBENZOYLACÉTIQUE. . . . .	2057
II. ACIDE BENZALACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	2058
III. ACIDE BENZOYLCROTONIQUE. . . . .	2059
IV. ACIDE TOLUYLACRYLIQUE. . . . .	2059
V. ACIDE DINÉTHYLCOUMARILIQUE. . . . .	2059

## IV

ACIDES  $C^{24}H^{12}O^6$ .

I. ACIDE ALLYLBENZOYLACÉTIQUE. . . . .	2060
Acide allyl-p-nitro-benzoylacétique. . . . .	2060
II. ACIDES BENZAL-LÉVULIQUES. . . . .	2060
III. ACIDE BENZOYLTÉTRAMÉTHYLÈNE-CARBONIQUE. . . . .	2061
Acide nitrobenzoyltétraméthylène-carbonique. . . . .	2062

## V

ACIDES  $C^{26}H^{14}O^6$  et  $C^{30}H^{18}O^6$ .

ACIDE BENZALÉTHYLACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	2063
ACIDE BENZALDIÉTHYLACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	2063

## VI

ACIDES  $C^{34}H^{22}O^6$  et  $C^{44}H^{32}O^6$ .

ACIDE PODOCARPIQUE. . . . .	2064
Acide acétylpodocarpique. . . . .	2065
— éthylbromopodocarpique. . . . .	2065
<b>Dérivés nitrés.</b> . . . .	2066
Acide nitropodocarpique. . . . .	2066
— dinitropodocarpique. . . . .	2067
Acide sulfopodocarpique. . . . .	2067
ACIDE ANACARDIQUE. . . . .	2068

<b>Bibliographie des acides.</b> $C^{2n}H^{2n-4}O^6$ . . . . .	2069
--	------

## CHAPITRE VIII

ACIDES  $C^{2n}H^{2n-14}O^6$  et  $C^{2n}H^{2n-16}O^6$ .I. — ACIDES  $C^{2n}H^{2n-14}O^6$ .

## I

## ACIDES OXYNAPHTOÏQUES.

I. ACIDE $\alpha$ -CARBONAPHTOÏQUE. . . . .	2071
<b>Dérivés de substitution.</b> . . . .	2073
Acide $\alpha$ -chloro- $\beta$ -naphtoïque. . . . .	2073
— bromo- $\alpha$ -naphtolcarbonique. . . . .	2074
— nitro- $\alpha$ -naphtolcarbonique. . . . .	2074
II. ACIDE $\alpha$ -( $\alpha\alpha$ )-OXYNAPHTOÏQUE. . . . .	2074
III. ACIDE OXY- $\alpha$ -NAPHTOÏQUE. . . . .	2075
Anhydride oxynaphtoïque. . . . .	2075
IV. ACIDE $\beta$ -CARBONAPHTOÏQUE. . . . .	2076
V. ACIDE $\beta$ -( $\alpha\beta$ )-OXYNAPHTOÏQUE. . . . .	2076
VI. ACIDE $\gamma$ -( $\alpha\beta$ )-OXYNAPHTOÏQUE. . . . .	2077
VII. ACIDE $\alpha$ -OXY- $\beta$ -NAPHTOÏQUE. . . . .	2077
VIII. ACIDE OXYNAPHTOÏQUE DE KAUFFMANN. . . . .	2077
IX. ACIDE $\beta$ -NAPHTOLCARBONIQUE. . . . .	2078
X. ACIDE DE LEUCKART ET SCHMIDT. . . . .	2078

## II

ACIDES  $C^{24}H^{10}O^6$ .

I. ACIDE NAPHTYLGLYCOLLIQUE. . . . .	2078
II. ACIDE DÉHYDROACÉTOPHÉNONACÉTONE-CARBONIQUE. . . . .	2078
III. ACIDE MÉTHYLPHÉNYLFURFURANE-CARBONIQUE. . . . .	2079
Acide acétylméthylfurfurane-carbonique. . . . .	2080
IV. ACIDE PHÉNUVIQUE. . . . .	2080

II. — ACIDES  $C^{2n}H^{2n-16}O^6$ .

## I

ACIDES  $C^{24}H^8O^6$ .

ACIDE NAPHTYLGLYOXYLIQUE. . . . .	2082
-----------------------------------	------

## II

ACIDES  $C^{26}H^{10}O^6$ .

I. ACIDE PHÉNYLSALICYLIQUE. . . . .	2083
Xanthone. . . . .	2083
<i>Acide tribromophénysalicylique</i> . . . . .	2083
— <i>dinitrophénysalicylique</i> . . . . .	2083
II. ACIDE $\beta$ -NAPHTOCOUMARIQUE. . . . .	2085
Anhydride $\beta$ -naphtocoumarique. . . . .	2085
III. ACIDE ISONAPHTOCOUMARIQUE. . . . .	2085

## III

ACIDES  $C^{28}H^{12}O^6$ .

I. ACIDE BENZILIQUE. . . . .	2086
Acide éthylbenzylique . . . . .	2087
— dibenzylique. . . . .	2088
II. ACIDE ORTHO-BENZHYDRYLBENZOÏQUE. . . . .	2088
Anhydride o-benzhydriylbenzoïque. . . . .	2088
III. ACIDE MÉTA-BENZHYDRYLBENZOÏQUE. . . . .	2089
IV. ACIDE PARA-BENZHYDRYLBENZOÏQUE. . . . .	2089
V. ACIDE BENZYLOXYBENZOÏQUE. . . . .	2090
VI. ACIDE PARA-PHÉNOL-O-TOLUIQUE. . . . .	2091
VII. ACIDE NAPHTOLANGÉLIQUE. . . . .	2091

## IV

ACIDES  $C^{30}H^{14}O^6$ .

I. ACIDE BENZYLCRÉSOTIQUE. . . . .	2092
II. ACIDE $\alpha$ -ORTHO-TOLUYLENHYDRATE-CARBONIQUE. . . . .	2092
III. ACIDE $\beta$ -ORTHO-TOLUYLENHYDRATE-CARBONIQUE. . . . .	2092
IV. ACIDE PARA-TOLYLPHTALIQUE. . . . .	2093
V. ACIDE PHÉNYLMÉLIOTIQUE. . . . .	2093
VI. ACIDE LAPACHIQUE. . . . .	2093
Acide acétyllapachique. . . . .	2094
— diacétyllapachique. . . . .	2095
— bromolapachique. . . . .	2095
Lapachone. . . . .	2095
VII. ACIDE DITOLYLCARBOLACTONIQUE. . . . .	2096

## V

ACIDES  $C^{32}H^{16}O^6$ .

I. ACIDE $\gamma$ -DIPHÉNYLOXYBUTYRIQUE. . . . .	2096
Diphénylsuccinide. . . . .	2097

II. ACIDE OXATOLUIQUE. . . . .	2097
Acide acétyldibenzylglycollique. . . . .	2098
Anhydride dibenzylglycollique. . . . .	2099
III. ACIDE MÉTA-XYLYLPHTALIQUE. . . . .	2099
Anhydride m-xylylphtalique. . . . .	2099
IV. ACIDE D'EKSTRAND. . . . .	2099

## VI

ACIDES  $C^{34}H^{18}O^6$ .

I. ACIDE MÉSITYLPHTALIQUE. . . . .	2100
Mésitylphtalide. . . . .	2100
II. ACIDE PSEUDOCUMYLPHTALIQUE. . . . .	2100
Pseudocumylphtalide. . . . .	2100
III. ACIDE TÉTRAHYDROCORNICULARIQUE. . . . .	2101
Anhydride tétrahydrocornicularique. . . . .	2101

## VII

ACIDES  $C^{36}H^{20}O^6$ .

ACIDE PHÉNYLISODURYLGlycollique. . . . .	2101
--	------

## VIII

ACIDES  $C^{40}H^{24}O^6$ .

ACIDE CUNINIQUE. . . . .	2102
--------------------------	------

<b>Bibliographie des acides</b> $C^{20}H^{22}-14O^6$ et $C^{20}H^{22}-16O^6$ . . . . .	2102
--	------

## CHAPITRE IX

ACIDES.  $C^{22}H^{22}-18O^6$ .

GÉNÉRALITÉS. . . . .	2104
----------------------	------

## I

ACIDES  $C^{28}H^{10}O^6$ .

I. ACIDE ORTHO-BENZOYLBENZOÏQUE. . . . .	2106
Anhydride ortho-benzoylbenzoïque. . . . .	2107
— acéto-benzoylbenzoïque. . . . .	2107
Acide chlorobenzoylbenzoïque. . . . .	2108
— dichlorobenzoylbenzoïque. . . . .	2108
— tétrachlorobenzoylbenzoïque. . . . .	2108
— bromobenzoylbenzoïque. . . . .	2109
II. ACIDE MÉTA-BENZOYLBENZOÏQUE. . . . .	2110

III. ACIDE PARA-BENZOYL-BENZOÏQUE. . . . .	2111
<i>Acide dinitrobenzoylbenzoïque.</i> . . . .	2112
IV. ACIDE DIPHÉNYLÉNGLYCOLLIQUE. . . . .	2113
<i>Acide dibromo-diphénylenglycollique.</i> . . . .	2114
V. ACIDE MÉTHYL- $\alpha$ -NAPHTOFURFURANE-CARBONIQUE. . . . .	2114
VI. ACIDE MÉTHYL- $\beta$ -NAPHTOFURFURANE-CARBONIQUE. . . . .	2115

## II

ACIDES  $C^{30}H^{12}O^6$ .

I. ACIDE $\alpha$ -ORTHO-DÉSOXYBENZOÏNE-CARBONIQUE. . . . .	2115
<i>Anhydride <math>\alpha</math>-o-désoxybenzoïne-carbonique.</i> . . . .	2116
<i>Bromure de benzylidenphthalide.</i> . . . .	2117
<i>Nitrobenzylidenphthalide.</i> . . . .	2117
<i>Dinitrobenzylidenphthalide.</i> . . . .	2117
II. ACIDE $\beta$ -ORTHO-DÉSOXYBENZOÏNE-CARBONIQUE. . . . .	2118
<i>Isobenzalphthalide.</i> . . . .	2118
III. ACIDE PARA-TOLUYL-O-BENZOÏQUE. . . . .	2119
<i>Acide totuyldichlorobenzoïque.</i> . . . .	2121
IV. ACIDE TOLUYLBENZOÏQUE. . . . .	2121
V. ACIDE PHÉNYL-O-COUMARIQUE. . . . .	2121
<i>Acide acétyl-o-coumarique.</i> . . . .	2122
VI. ACIDE PARA-OXYPHÉNYLCINNAMIQUE. . . . .	2122
VII. ACIDE DE BERNTHSEN ET BENDER. . . . .	2122

## III

ACIDES  $C^{32}H^{14}O^6$ .

I. ACIDE ORTHO-XYLOLPH TALOYLIQUE. . . . .	2123
II. ACIDE MÉTA-XYLOLPH TALOYLIQUE. . . . .	2123
III. ACIDE PARA-XYLOLPH TALOYLIQUE. . . . .	2124
IV. ACIDE $\beta$ -BENZOYLHYDROCINNAMIQUE. . . . .	2124
V. ACIDE ORTHO-BENZOYLMÉSITYLÉNIQUE. . . . .	2125
VI. ACIDE PARA-BENZOYLMÉSITYLÉNIQUE. . . . .	2127
VII. ACIDE BENZYL-BENZOYLACÉTIQUE. . . . .	2129
<i>Acide benzyl-p-nitrobenzoylacétique.</i> . . . .	2129

## IV

ACIDES  $C^{34}H^{16}O^6$ .

I. ACIDE HYDROCORNICULARIQUE. . . . .	2129
<i>Anhydride hydrocorniculaire.</i> . . . .	2130
II. ACIDE ISOHYDROCORNICULARIQUE. . . . .	2131
<i>Anhydride isohydrocorniculaire.</i> . . . .	2131

III. ACIDE PSEUDOCUMOLPHTALOYLIQUE. . . . .	2131
IV. ACIDE MÉSITYLENPHTALOYLIQUE. . . . .	2131

## V

ACIDES  $C^{30}H^{18}O^6$ .

I. ACIDE DUROYLBENZOÏQUE. . . . .	2131
II. ACIDE DIBENZYLACÉTYLACÉTIQUE. . . . .	2132
III. ACIDE ISOPROPYLPHÉNYL-P-COUMARIQUE. . . . .	2132
IV. ACIDE RETENGLYCOLLIQUE. . . . .	2133
<b>Bibliographie des acides <math>C^{20}H^{2n-18}O^6</math>. . . . .</b>	<b>2133</b>

## CHAPITRE X.

## ACIDES A SIX ÉQUIVALENTS PAUVRES EN HYDROGÈNE.

## I

ACIDES  $C^{30}H^{2n-20}O^6$ .

I. ACIDES $C^{28}H^8O^6$ . . . . .	2135
1° ACIDE ORTHO-DIPHÉNYLENACÉTONE-CARBONIQUE. . . . .	2135
<i>Acide nitrodiphénylenacétone-carbonique</i> . . . . .	2136
2° ACIDE MÉTA-DIPHÉNYLENACÉTONE-CARBONIQUE. . . . .	2136
3° ACIDE DIPHÉNYLENACÉTONE-CARBONIQUE. . . . .	2137
II. ACIDES $C^{30}H^{10}O^6$ . . . . .	2137
ACIDE $\alpha$ -ANTHRANOLCARBONIQUE. . . . .	2137
III. ACIDES $C^{32}H^{12}O^6$ . . . . .	2138
ACIDE BENZALBENZOYLACÉTIQUE. . . . .	2138
IV. ACIDES $C^{34}H^{14}O^6$ . . . . .	2138
ACIDE CORNICULARIQUE. . . . .	2138
Anhydride cornicularique. . . . .	2139

## II

ACIDES  $C^{3n}H^{2n-22}O^6$ .

ACIDES $C^{36}H^{14}O^6$ . . . . .	2140
ACIDE ORTHO- $\beta$ -OXYNAPHTOYL-TOLUIQUE. . . . .	2140

## III

ACIDES  $C^{2n}H^{2n-24}O^6$ .

I. ACIDES $C^{36}H^{12}O^6$ . . . . .	2141
1° ACIDE NAPHTOYL-O-BENZOÏQUE. . . . .	2141
2° ACIDE $\alpha$ -PHÉNANTHROXYLENCROTONIQUE. . . . .	2141
3° ACIDE DE PERKIN. . . . .	2142
4° ACIDE CHRYSOGLYCOLLIQUE. . . . .	2142



II. ACIDES $C^{40}H^{40}O^6$ . . . . .	2143
1° ACIDE TRIPHÉNYLCARBINOL-O-CARBONIQUE . . . . .	2143
Diphénylphtalide . . . . .	2143
2° ACIDE TRIPHÉNYLCARBINOL-M-CARBONIQUE . . . . .	2144
3° ACIDE TRIPHÉNYLCARBINOL-P-CARBONIQUE . . . . .	2144
4° ACIDE OXYDIPHÉNYLMÉTHANE-CARBONIQUE . . . . .	2144
III. ACIDES $C^{42}H^{42}O^6$ . . . . .	2145
1° ACIDE DE BECHMANN . . . . .	2145
2° ACIDE MÉTHYLTRIPHÉNYLOXYMÉTHANE-CARBONIQUE . . . . .	2145
Diphénylméthylphtalide . . . . .	2146
3° ACIDE MÉTHYLTRIPHÉNYLCARBINOL-O-CARBONIQUE . . . . .	2146
Méthyl-diphénylphtalide . . . . .	2146
4° ACIDE MÉTHYLTRIPHÉNYLCARBINOL-M-CARBONIQUE . . . . .	2147
IV. ACIDES $C^{44}H^{40}O^6$ . . . . .	2147
Ditolylphtalide . . . . .	2147

## IV

ACIDES  $C^{2n}H^{2n-26}O^6$ .

ACIDE DIPHÉNYLPHTALOYLIQUE . . . . .	2149
--------------------------------------	------

## V

ACIDES  $C^{2n}H^{2n-30}O^6$ .

ACIDE DE HÖNIG . . . . .	2150
--------------------------	------

## VI

ACIDES  $C^{2n}H^{2n-50}O^6$ .

ACIDE DITRIPHÉNYLCARBINACÉTACÉTIQUE . . . . .	2152
---	------

Bibliographie des acides pauvres en hydrogène . . . . .	2152
---	------

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DES ACIDES A SIX ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE

